

EVALUACIÓN DE CAPA PASIVA EN ACEROS INOXIDABLES MEDIANTE
CURVAS DE POLARIZACIÓN Y ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA
ELECTROQUÍMICA

SERGEIJ SUPELANO GARCÍA



UNIVERSIDAD PEDAGÓGICA Y TECNOLÓGICA DE COLOMBIA
FACULTAD DE INGENIERIA
ESCUELA DE METALURGIA
TUNJA
2018

EVALUACIÓN DE CAPA PASIVA EN ACEROS INOXIDABLES MEDIANTE
CURVAS DE POLARIZACIÓN Y ESPECTROSCOPÍA DE IMPEDANCIA
ELECTROQUÍMICA

SERGEIJ SUPELANO GARCIA

TRABAJO DE MODALIDAD DE GRADO PARA OBTENER EL TITULO DE
INGENIERO METALURGICO

DIRECTOR

Dr. Ing. Lais Mujica Roncery

CODIRECTOR

M.Sc. Ing. Oscar Javier Gómez Puentes



UNIVERSIDAD PEDAGÓGICA Y TECNOLÓGICA DE COLOMBIA
FACULTAD DE INGENIERIA
ESCUELA DE METALURGIA
TUNJA
2018

“La autoridad científica de la Facultad de Ingeniería reside en ella misma, por lo tanto no responde de la opinión expresada en este proyecto”.
Se autoriza la reproducción total o parcial indicando su origen.

NOTA DE ACEPTACIÓN

Presidente Del Jurado

Jurado

Jurado

Tunja, 08 de mayo de 2018

DEDICATORIA

Este trabajo está dedicado a mi familia, en especial a mi hermano Ivan quien me hizo meter a la carrera y a mi madre quien me han apoyado durante todo el transcurso que llevo estudiando y quien se ha levantado más temprano y ha estado pendiente de que no nos falte la comida en la casa, así como estar pendiente de nuestro estado.

A mis hermanos que me han apoyado tanto económicamente como académicamente al suplirme de libros que necesitaba o al dejarme usar el internet (cuando aún lo teníamos) para mantenerme informado de lo que me interesa y lo que me mantenía con ganas de seguir estudiando.

También está dedicado a aquellas personas que no dejan nada sin completar y que a pesar de las circunstancias no se rinden y siguen adelante.

AGRADECIMIENTOS

Primero agradeceré a Edison Patiño quien me invito el tinto que hizo posible hablar con Yesid Vargas quien a su vez hablo con el ingeniero Oscar para que pudiera empezar a realizar el trabajo de grado.

Agradezco especialmente al ingeniero Oscar quien ha estado pendiente de que realice el trabajo de grado y quien me ha exigido para presentar un buen trabajo, y que gracias a él puedo realizar este proyecto ya que habló con la doctora Lais para que me tuviera en cuenta para realizar esta investigación.

Agradezco también a la doctora Lais quien a pesar de estar tan ocupada me ha ayudado a realizar la investigación y quien además es la artífice principal de generar esta investigación, gracias por suplirme con los materiales para trabajar así como de la acción de ser mi directora de trabajo ya que he aprendido bastante con la realización de esto.

También le agradezco al personal de INCITEMA, ya que me permitieron realizar las investigaciones en sus instalaciones, en especial al grupo de análisis de falla, Andrés, Miguel, Cristian y Guillermo, quienes han sido pacientes al momento de estar realizando la caracterización metalográfica y al usar el equipo Leika, el cual es bastante importante para los trabajos que se realizan en el instituto, también agradezco al personal de fluidos que me permitieron realizar las soluciones en las cuales evalué los materiales.

Por ultimo agradezco a mis amigos que me han colaborado durante el desarrollo de la investigación ya sea con facilitarme equipo o información.

TABLA DE CONTENIDO

RESUMEN.....	13
INTRODUCCIÓN	14
1. OBJETIVOS:	15
1.1 GENERAL	15
1.2 ESPECÍFICOS:.....	15
2. MARCO TEÓRICO.....	16
2.1 FUNDAMENTOS DE LA CORROSIÓN.....	16
2.2 ACEROS A EVALUAR	17
2.2.1 Inoxidables Austeníticos.	17
2.2.2 Acero TWIP.....	18
2.2.3 Acero SAE 4140.	18
2.3 TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS.....	18
2.3.1 Resistencia a la polarización.....	19
2.3.2 Curvas de polarización cíclica.....	21
2.3.3 Espectroscopia de Impedancia Electroquímica.	22
2.4 CAPA PASIVA.....	25
2.4.1 Potencial de repasivación E_{rp}	26
2.5 DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX).....	28
2.6 ESTADO DEL ARTE.....	30
2.6.1 Estudios en Inoxidables serie 300 y austeníticos.	30
2.6.2 Estudios en otras aleaciones.	32
3. METODOLOGÍA.....	34
3.1 CARACTERIZACIÓN DE MATERIAL.....	35
3.1.1 Análisis composicional de los aceros.....	35
3.1.2 Preparación mecánica de las muestras..	36
3.1.3 Toma de micrografías..	37
3.1.4 Dureza.	37
3.2 ELABORACIÓN DE SOLUCIONES	38
3.3 REALIZACIÓN DE PRUEBAS ELECTROQUÍMICAS	39

3.4 REALIZACIÓN DE PRUEBAS DE DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX)	40
3.5 INMERSIÓN DE MUESTRAS EN MEDIOS CORROSIVOS	41
4. RESULTADOS Y ANALISIS.....	42
4.1 CARACTERIZACIÓN DEL MATERIAL.....	42
4.1.1 Composición de los aceros trabajados.	42
4.1.2 Microestructura.	43
4.1.3 Dureza.	47
4.2 PRUEBAS ELECTROQUÍMICAS	48
4.2.1 Resistencia a la polarización lineal (LPR)..	48
4.2.2 Curvas de polarización cíclica.....	50
4.2.3 Espectroscopia de Impedancias Electroquímicas EIS.	59
4.3. ANÁLISIS SUPERFICIAL	70
4.3.1 Superficie en el 304.	71
4.3.2 Superficie en el TWIP.	78
4.3.3 Superficie en el 4140.	85
4.4 Difracción de rayos X (DRX).....	92
4.4.1 DRX en 304..	92
4.4.2 DRX en TWIP.	96
4.4.3 DRX en 4140..	99
5. CONCLUSIONES.....	102
RECOMENDACIONES.....	104
BIBLIOGRAFÍA.....	105

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Diagrama esquemático de polarización LPR.	19
Figura 2. Diagrama esquemático de polarización Tafel.	21
Figura 3. Como interpretar curvas de polarización cíclica.	22
Figura 4. Un diagrama típico de Nyquist.	24
Figura 5. Un diagrama típico de Bode.	24
Figura 6. Modelo básico de un circuito equivalente.	25
Figura 7. Pasividad.	26
Figura 8. Curva potenciodinámica cíclica con característica de repasivación.	27
Figura 9. Diagrama de Nyquist Acero AISI 304 a diferentes tiempos de inmersión.	27
Figura 10. Diagrama de Nyquist en función del potencial de pasivación para Alloy 31.....	28
Figura 11. Diagrama esquemático de difracción de rayos X por un cristal.	29
Figura 12. Diagrama comparativo para ángulo de incidencia mayor a 1ª y menor a 1ª.	30
Figura 13. Diagrama de flujo.....	34
Figura 14. Espectrómetro de chispa Q8 MAGELLAN.	35
Figura 15. Probetas para pruebas.	36
Figura 16. Equipo Leika DVM 2500.	37
Figura 17. Durómetro.....	38
Figura 18. Montaje de la Celda Electroquímica	40
Figura 19. Difractómetro de rayos X Panalytical Xpert Powder.	41
Figura 20. Micrografías TWIP diferente áreas a)350x b)350x.	43
Figura 21. Micrografías 4140 a)700x b)1400x.	44
Figura 22. Micrografía 4140 1750X.....	45
Figura 23. Micrografías 304L a)350X b)1400X.	46
Figura 24. Diagrama de equilibrio Eh vs pH del sistema Fe-C-H ₂ O.....	58

Figura 25. Detalle Diagrama de Nyquist 304 sin exposición.....	68
Figura 26. Detalle diagrama de Nyquist 304 72 Horas Sumergidos.	68
Figura 27. Detalle diagrama de Nyquist TWIP después de 72 Horas de exposición.	69
Figura 28. Detalle diagrama de Nyquist 4140.	70
Figura 29. Vista Superior de picadura del 304 en 3% NaCl.	71
Figura 30. Perfil de picadura del 304 en 3% NaCl.	72
Figura 31. Vista Superior de picadura del 304 en 3% NaCl muestra Expuesta durante 72 horas.....	73
Figura 32. Perfil de picadura del 304 en 3% NaCl muestra Expuesta durante 72 horas.....	73
Figura 33. Vista Superior de picadura del 304 en pH8.	74
Figura 34. Perfil de picadura del 304 en pH8.....	75
Figura 35. Vista superior de picadura del 304 en pH8 muestra Expuesta durante 72 horas.....	75
Figura 36. Perfil de picadura del 304 en pH8 muestra Expuesta durante 72 horas.	76
Figura 37. Superficie 304 en pH4 muestra expuesta durante 72 horas.	77
Figura 38. Vista superior de picadura del TWIP en 3%NaCl.	78
Figura 39. Perfil de picadura del TWIP en 3% NaCl.	78
Figura 40. Vista superior de picadura del TWIP en 3% NaCl expuesta durante 72 horas.....	79
Figura 41. Perfil de picadura del TWIP en 3% NaCl expuesta durante 72 horas...80	
Figura 42. Vista superior de picadura del TWIP en pH8.	81
Figura 43. Perfil de picadura del TWIP en pH8.....	81
Figura 44. Vista superior de picadura del TWIP en pH8 luego de 72 Horas de exposición.....	82
Figura 45 Perfil de picadura del TWIP en pH8 luego de 72 Horas de exposición..82	
Figura 46. Superficie del TWIP expuesto durante 72 horas a pH8.	83

Figura 47 vista superior de picadura del TWIP en pH4 muestra expuesta durante 72 horas.....	84
Figura 48. Perfil de picadura del TWIP en pH4 muestra expuesta durante 72 horas.	84
Figura 49. Corrosión del 4140 en 3%NaCl.	85
Figura 50. Perfil de corrosión del 4140 en 3% NaCl.	86
Figura 51. Corrosión del 4140 en 3%NaCl muestra de 72 horas de exposición.	86
Figura 52. Perfil de corrosión del 4140 en 3%NaCl muestra de 72 horas de exposición.....	87
Figura 53. Superficie acero 4140 corroída por NaCl después de 72 horas de exposición.....	88
Figura 54. Corrosión del 4140 en pH8.	88
Figura 55. Perfil de corrosión del 4140 en pH8.....	89
Figura 56. Superficie del 4140 expuesta a solución de pH8.	89
Figura 57. Superficie del 4140 expuesta a solución de pH8 muestra expuesta durante 72 horas.....	90
Figura 58. Corrosión del 4140 en pH4.	91
Figura 59. Perfil de corrosión del 4140 en pH4.....	91
Figura 60. Corrosión del 4140 en pH4 muestra expuesta durante 72 horas.....	92
Figura 61. Patrón de difracción en el 304.	93
Figura 62. Patrones de comparación de los componentes del acero 304.	94
Figura 63. Patrón de difracción en el TWIP.	97
Figura 64. Comparación entre patrones de difracción de componentes en el acero TWIP.....	98
Figura 65. Patrón de difracción para el 4140.	99
Figura 66. Comparación entre patrones de difracción de componentes del acero 4140.....	100

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Densidad y peso equivalente de los aceros 304, TWIP y 4140.	35
Tabla 2. Composición química de los aceros.	42
Tabla 3. Durezas de los aceros 4140, 304L y Twip.	47
Tabla 4. Velocidades de corrosión en mpy.	48
Tabla 5. Graficas resistencia a la polarización lineal LPR.	48
Tabla 6. Resistencia a la Polarización Lineal LPR (ohm.cm ²).	49
Tabla 7. Curvas de polarización cíclica 304L, TWIP y 4140.	51
Tabla 8. Curvas de polarización cíclica comparando en los medios pH4, pH8 y 3% NaCl.	52
Tabla 9. Potencial de picado y repasivación en el acero AISI 304L.	54
Tabla 10. Potencial de picado y repasivación en el acero 4140.	54
Tabla 11. Potencial de picado y repasivación en el acero TWIP.	54
Tabla 12. Diagramas de equilibrio para Fe, Cr, Ni, Mn.	56
Tabla 13. Diagramas de equilibrio para Fe, Cr, Mn.	57
Tabla 14. Diagramas de Bode Z vs Frecuencia.	59
Tabla 15. Diagramas de Bode para cada solución.	60
Tabla 16. Impedancias máximas obtenidas para los aceros 304, 4140 y tWIP.	62
Tabla 17. Diagramas de Nyquist.	65
Tabla 18. Circuitos equivalentes para el 4140, 304 y TWIP.	66
Tabla 19. Datos obtenidos del circuito equivalente.	66
Tabla 20. Composición de la capa pasiva en 304.	96
Tabla 21. Composición de la capa pasiva en TWIP.	98

RESUMEN.

El propósito de este estudio es evaluar pasividad de un material con alto contenido de cromo y manganeso (TWIP) comparado con un acero inoxidable 304 y un 4140 que es ampliamente usado pero que no ofrece las propiedades de pasivación al no tener contenidos altos de cromo y níquel. Las pruebas se realizaron para los tres materiales en tres medios corrosivos distintos, los cuales fueron una solución de pH4 con ácido clorhídrico, una de pH8 con NaOH y una solución con 3% de NaCl. Las pruebas se realizaron tanto para muestras que no habían sido expuestas a los medios como para unas que lo fueron durante 72 horas.

Las técnicas empleadas para evaluar el comportamiento de los materiales en esta investigación fueron resistencia a la polarización lineal, curvas de polarización cíclica, espectroscopia de impedancia electroquímica EIS, y ensayos de DRX para ver la composición de la capa pasiva formada en los materiales así como del óxido generado en la superficie del 4140, adicional a esto se midió la profundidad de picado en los materiales que presentaron esta condición así como fotografías de la superficie del 4140 corroída.

Los resultados arrojan un buen comportamiento de pasivación del acero 304 y TWIP para medios ácidos y básicos, pero para ambos la solución de NaCl es bastante agresiva, la capa pasiva generada en las muestras tras haber sido expuestas durante 72 horas a los medios, dio como resultado una disminución de la velocidad de corrosión de las muestras excepto para el 4140 donde hubo un aumento en los tres medios.

Los análisis de DRX arrojaron como resultado que los componentes principales de la capa pasiva es la cromita (FeCr_2O_4) y magnetita (Fe_3O_4), especies cristalográficamente iguales que probablemente formen una solución sólida. En caso del 304 se presenta una mayor variedad de especies en la capa que en el TWIP lo que favorece su resistencia a los medios ácidos pero no a los básicos.

INTRODUCCIÓN

En la actualidad la corrosión es uno de los principales problemas que consumen recursos en la industria. Para disminuir los costos de mantenimiento se han desarrollado aleaciones con cromo, níquel y manganeso que les confieren resistencia frente a la corrosión en diferentes medios. Sin embargo la variedad de ambientes existentes así como de materiales ha hecho que se requiera evaluar las distintas posibilidades para cada situación que se pueda presentar en la industria y de esta manera dar la mejor solución.

Para ello se han dispuesto diversas técnicas entre las que se encuentran las electroquímicas, que han sido ampliamente utilizadas por dar resultados rápidos y confiables a cerca del comportamiento de los materiales en las atmósferas corrosivas. En este trabajo se aplicaron técnicas como resistencia a la polarización lineal, curvas de polarización cíclica y espectroscopia de impedancias electroquímicas EIS, que nos dan datos que se pueden interpretar como la velocidad de corrosión y el comportamiento del material en tres distintos electrolitos: solución de pH4 de HCl, solución de NaOH pH8 y una salmuera sintética de 3% de NaCl.

Complementario a esto se ha procedido a medir la profundidad de picado producida en cada material si el medio la ha propiciado. Adicionalmente, se realizaron ensayos de DRX para ver la composición de la capa pasiva o productos de corrosión en la superficie de tres distintos aceros: un inoxidable ampliamente usado como el 304, una aleación de alto cromo y manganeso TWIP y un acero ampliamente usado pero sin capacidades de pasivación como el 4140.

Para obtener una mejor comprensión del comportamiento, se procedió a sumergir las muestras durante 72 horas en cada medio y por separado para no generar corrosión galvánica y de esta manera ver las diferencias que se presentan entre los tres materiales.

1. OBJETIVOS:

1.1 GENERAL

- Caracterizar el comportamiento pasivo y resistencia a la corrosión mediante técnicas electroquímicas y difracción de rayos x (DRX) de tres aceros (4140, 304L y TWIP) expuestos en solución salina de 3% NaCl, solución de pH4 y solución de pH8.

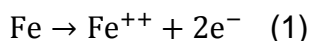
1.2 ESPECÍFICOS:

- 1.2.1 Caracterizar por medio de técnicas electroquímicas (Espectroscopia de Impedancia Electroquímica EIS, curvas de polarización y curvas potenciodinámicas) la capa pasiva de los aceros 4140, 304L y TWIP en tres medios (solución salina de 3% NaCl, solución de pH4 y solución de pH8).
- 1.2.2 Caracterizar químicamente la capa pasiva formada en los aceros 4140, 304L y TWIP por medio de difracción de rayos X (DRX) para película delgada por haz rasante.
- 1.2.3 Analizar los resultados obtenidos por cada técnica electroquímica usada y determinar el acero más óptimo en cada condición de trabajo.
- 1.2.4 Evaluar si existe alguna relación entre lo que se muestra del comportamiento de la capa pasiva en los resultados que nos proporcionan las técnicas utilizadas.

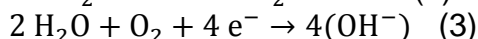
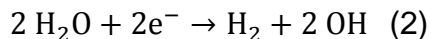
2. MARCO TEÓRICO.

2.1 FUNDAMENTOS DE LA CORROSIÓN

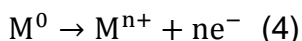
Las reacciones de corrosión involucran una transferencia de carga entre el metal y el electrolito, que es una condición electroquímica. Al ánodo, la oxidación (corrosión) ocurre por la pérdida de átomos del metal desde la estructura al electrolito como iones. Un ejemplo de reacción de oxidación es la corrosión de hierro:



En este caso el hierro Fe pierde electrones oxidándose al estado Fe^{++} como un ion en solución por consiguiente generando dos electrones e^- . En el cátodo, los electrones producidos por la reacción anódica son consumidos en reacciones de reducción. Algunas reacciones de reducción son posibles en el manejo de gases, transmisión y sistemas de alimentación, incluyendo evolución de hidrógeno y reducción de oxígeno:



Las reacciones anódicas se pueden interpretar como de oxidación o pérdida de electrones y las reacciones catódicas se pueden describir como reducción o ganancia de electrones. Las reacciones de oxidación de un metal puede ser interpretada como:



La acumulación de iones metálicos en el electrolito o electrones en el metal tenderá a reducir la velocidad de reacción. Si los iones se disuelven o son consumidos por otras moléculas o compuestos en el electrolito, se acelerará el proceso de corrosión.

La razón primaria por la que ocurre la corrosión es en base a la termodinámica o flujo de energía, en este caso en forma de energía eléctrica por el flujo de electrones, cuya tendencia es ir al estado de menor energía, en caso del acero, el hierro está en un nivel de energía mayor por lo que tiende a ir a su estado natural de menor energía Fe_2O_3 . Medir el potencial eléctrico es un método para medir diferencias de energía. Para corrosión el ánodo está en un estado de mayor energía que el cátodo y sus electrones fluyen del ánodo al cátodo. Este flujo de

electrones depende de la diferencia de energía entre el ánodo y el cátodo que es manifestado en una diferencia de potencial entre ambos¹.

2.2 ACEROS A EVALUAR

2.2.1 Inoxidables Austeníticos. Aceros ampliamente comunes y utilizados desde el siglo XX, los aceros Fe-Cr-Ni, representan gran parte del mercado mundial del acero inoxidable, debido a su fácil fabricación, resistencia a la corrosión, propiedades mecánicas y soldabilidad. Son usados en la industria química, petroquímica, alimentación, farmacéutica, quirúrgica, etc. Se denominan austeníticos por tener una microestructura monofásica de granos de austenita, resisten impactos a temperaturas criogénicas y resistencia elevada a altas temperaturas.

Constan principalmente de elementos de aleación de cromo (16-20 %) y níquel (6-22%) siendo el cromo el más importante ya que por encima de 12% le confiere a los aceros la capacidad de formar películas de óxido que impiden el avance de la corrosión, denominada capa pasiva².

2.2.1.1 Aceros Inoxidables Austeníticos AISI 304/304L. Se caracterizan por tener contenidos en peso de cromo del 18 a 20%, y níquel de 8 a 12%, el contenido de carbono es de 0.1%, el 304L tiene un máximo de 0.03% de C. tienen buena resistencia a la corrosión, excelentes propiedades de conformado en frío y soldabilidad. Es empleado en electrodomésticos, industria agrícola, farmacéutica, arquitectura, química y petroquímica, industria naval y aeronáutica, automotriz, tratamiento de aguas residuales. El 304L se usa donde las condiciones del medio son líquidos o gases más agresivos con presencia de cloruros³.

¹ Juan Pablo Flores De Los Ríos, Comportamiento De Inhibidores “Verdes” En La Corrosión De Acero 1018 En Medios Ácidos, Chihuahua. Doctor En Ciencia De Materiales, Centro De Investigación En Materiales Avanzados. Febrero De 2016

² Clara Escrivà Cerdán Caracterización De La Pasividad Del AceroInoxidable UNS N08031 En Ácido Fosfórico Contaminado Mediante Técnicas Electroquímicas. Valencia. Doctorado. Universitat Politècnica de Valencia, isirym. 2013

³ Penn Stainless Products, Inc. Alloy 304/304L Specifications: UNS S30400 / S30403

2.2.2 Acero TWIP. Los aceros TWIP contienen elevados porcentajes en peso de manganeso comprendidos entre 15-30% Mn, este elemento ayuda a estabilizar la fase austenita y ayuda a la formación de maclas. En estos aceros, se busca que la austenita sea totalmente estable a temperatura ambiente. Junto con otros elementos aleantes como el silicio (1-3% Si) y el aluminio (1-3%) ayudan a que haya una baja energía de falla de apilamiento, lo que ocasiona que al deformar el material éste deforme mediante el mecanismo de maclado (efecto twinning) típico de estos aceros. Debido a este mecanismo, los aceros TWIP presenta elevada resistencia mecánica y alta ductilidad. El aluminio suprime la transformación de austenita a martensita⁴.

2.2.3 Acero SAE 4140. Acero al cromo-molibdeno de buena penetración de temple y con buenas características de estabilidad en caliente apto donde sean necesarias altas exigencias de resistencia y tenacidad en medianas y pequeñas secciones. Por su contenido de Molibdeno es insensible a la fragilidad por revenido. Apto para esfuerzos de fatiga y torsión. No se recomienda utilizar sin tratamiento térmico. Se utiliza generalmente en estado bonificado a una resistencia a la tracción de 88 a 100 Kg/mm² para ejes, engranajes, cigüeñales, cilindros de motores, bielas, rotores, árboles de turbinas, ejes traseros, en herramientas de mano como llaves, destornilladores. En la industria petrolera para taladros, brocas, barrenos, tubulares, partes de bombas, vástagos de pistón, espárragos, etc. ⁵

2.3 TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS.

Las técnicas electroquímicas aprovechan las características eléctricas de los materiales para determinar mediante una serie de parámetros, los valores correspondientes a resistencia y conductividad, que nos indican de cierto modo cómo se comporta el material en un medio expuesto. La variedad de técnicas nos permite incluso evaluar la superficie de un material y cómo afecta un medio a dicha superficie. Entre las técnicas usadas en este trabajo de grado se encuentran resistencia a la polarización, curvas de polarización cíclica y espectroscopia de impedancias electroquímicas.

⁴ Rosa M. Pineda Huitrón. Conformabilidad En Caliente de Aceros Twip, Barcelona, Ingeniero de Materiales. Escola Tècnica Superior d'Enginyeria Industrial de Barcelona Diciembre 2009.

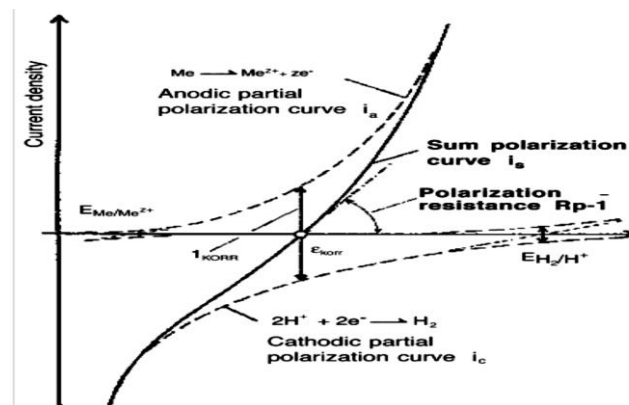
⁵ Dimecol Becerra Patiño. Cía. Ltda. SAE 4140

2.3.1 Resistencia a la polarización. Las medidas de corrosión electroquímica se dan en términos de corriente eléctrica. Aunque la conversión de estos valores de corriente a velocidades de pérdida de masa o velocidades de penetración está basada en la ley de Faraday, los cálculos pueden ser complicados para aleaciones y metales con elementos teniendo múltiples valores de valencia.

La ventaja de las pruebas eléctricas es que la corrosión puede ser medida remotamente, permitiendo respuestas rápidas en comparación a los cupones, las probetas de electrodo deben ser de un material similar a la aleación usada por el componente de la tubería, equipo o máquina de la que se requiera su respectiva evaluación.

El método de evaluación LPR (Linear Polarisation Resistance) ha sido un método estándar de aproximación para monitorear la corrosión uniforme, los principios básicos del método se desarrollaron por Stern Geary en 1957. Las medidas involucran la polarización del metal de interés y medir la corriente resultante a una pequeña perturbación del voltaje (hasta $\pm 25V$), la corriente es proporcional al voltaje dado y esto nos genera una constante denominada R_p que resulta de la relación entre el diferencial de potencial (ΔE) y el diferencial de corriente (ΔI) dado en amperios como se muestra en la figura 1.⁶

Figura 1. Diagrama esquemático de polarización LPR.



Fuente: Propuesta de procedimientos de las técnicas: ruido electroquímico, resistencias a la polarización e impedancia electroquímica usadas en la medición de la corrosión del refuerzo en el concreto reforzado. Ing. Álvaro Daniel Bando Ramírez.

⁶ Álvaro Daniel Bando Ramírez. Propuesta de procedimientos de las técnicas: ruido electroquímico, resistencias a la polarización e impedancia electroquímica usadas en la medición de la corrosión del refuerzo en el concreto reforzado. Bogotá D.C, Universidad Nacional De Colombia Facultad De Ingeniería Departamento De Ingeniería Civil Unidad De Estructuras Y Construcción 2013.

Para obtener los datos de velocidad de corrosión a partir de valores de corriente debemos empezar por determinar la densidad de corriente de corrosión por medio de la ecuación 1:

$$i_{\text{corr}} = \frac{I_{\text{corr}}}{A} \quad \text{Ec. 1}$$

i_{corr} = densidad de corriente de corrosión ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)

I_{corr} = corriente total anódica (μA)

A = área expuesta del espécimen cm^2

En caso de desconocer I_{corr} , podemos proceder con la ecuación 2:

$$i_{\text{corr}} = \frac{B}{R_p} \quad \text{Ec. 2}$$

Donde B es la constante Stern-Grey y R_p es la resistencia a la polarización en $\text{ohm}\cdot\text{cm}^2$

En celdas donde un electrodo sufre corrosión uniforme en un circuito abierto, el potencial de dicho circuito es controlado por el equilibrio entre dos diferentes reacciones electroquímicas. Una de estas reacciones genera corriente catódica y la otra corriente anódica. El potencial del circuito abierto finaliza hasta donde la corriente anódica y catódica son iguales. El valor de la corriente de cada una de las reacciones es conocida como corriente de corrosión⁷ como se muestra en la Figura 2

Luego de obtener el valor de i_{corr} entonces se halla la velocidad de corrosión mediante la ecuación de Faraday CR como la ecuación 3:

$$CR = K_1 * \left(\frac{i_{\text{corr}}}{\rho} \right) EW \quad \text{Ec. 3}$$

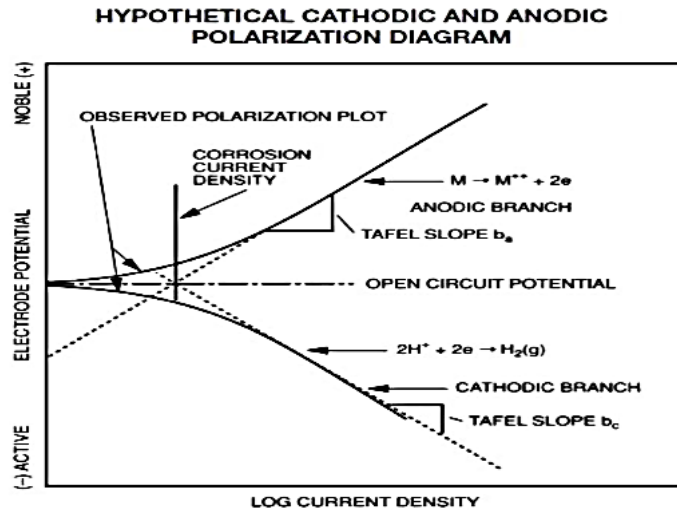
Donde $K_1 = 3.27 \times 10^{-3}$, $\text{mm g}/\mu\text{A cm yr}$

ρ = densidad en g/cm^3

$K_2 = 8.954 \times 10^{-3}$, $\text{g cm}^2/\mu\text{A m}^2 \text{ d}$

⁷ ASTM G3 Standard Practice for Conventions Applicable to Electrochemical Measurements in Corrosion Testing, 2014.

Figura 2. Diagrama esquemático de polarización Tafel.

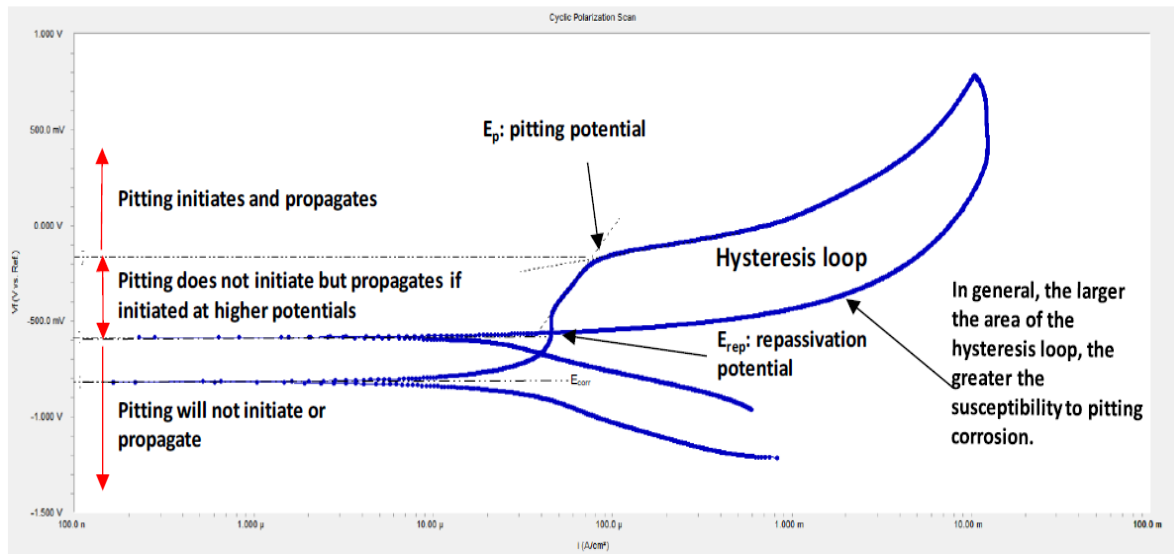


Fuente: ASTM G3 Standard Practice for Conventions Applicable to Electrochemical Measurements in Corrosion Testing

2.3.2 Curvas de polarización cíclica. Se refiere a técnicas de polarización tanto anódica como catódica que se aplican de forma cíclica. Estas técnicas nos muestran las tendencias de picado de un espécimen de metal dentro de una solución. Es una técnica de corta exposición que provee información acerca de las características y mecanismos de corrosión.

Se usa típicamente para caracterizar metales y aleaciones que deben su resistencia contra la corrosión a la formación de una capa delgada pasiva. Si el potencial de picado y potencial de repasivación son altos, significa una mayor resistencia a la corrosión por picado. Para interpretar las gráficas se puede apreciar la Figura 3 que indica donde inicia el picado a propagarse dando así el potencial de picado, y el potencial de repasivación donde la segunda curva corta a la primera, generando así la histéresis que nos indica que tan susceptible a la corrosión por picado es el material.

Figura 3. Como interpretar curvas de polarización cíclica.



Fuente: presentación digital Corrosion is an electrochemical process. Pag 2.

2.3.3 Espectroscopia de Impedancia Electroquímica. Es una técnica no destructiva que permite caracterizar las propiedades de materiales y un sistema electroquímico incluso en medios poco conductores al ser muy sensible. Actualmente se utiliza en estudios de corrosión de materiales mediante el montaje de una celda electroquímica. Se empezó a implementar en los años setenta para el análisis y caracterización de materiales. Consiste en aplicar una señal eléctrica de corriente alterna con frecuencia variable, se aplica un voltaje determinado, el equipo registra medidas de corriente-tiempo y voltaje-tiempo, para dar la impedancia medida en diferentes frecuencias para generar el respectivo espectro de impedancia.⁸

La impedancia se define como el cociente entre el potencial aplicado y la intensidad medida a la salida. En muchos materiales y sistemas electroquímicos la impedancia varía con la frecuencia aplicada en una forma que está relacionada con las propiedades de dichos materiales. Esto se debe a la estructura física del material, a los procesos electroquímicos que tengan lugar, o a una combinación de ambos. Por consiguiente, si se hace una medida de impedancias en un rango de frecuencias adecuado y los resultados se representan en unos ejes acordes a los

⁸ Basics of Electrochemical Impedance Spectroscopy, Gamry Instruments, Inc. 2010

datos obtenidos, es posible relacionar los resultados con las propiedades físicas y químicas de los materiales y sistemas electroquímicos. A partir de las mediciones de desfase y de amplitud de la respuesta, es posible obtener la impedancia de transferencia electroquímica del material estudiado.⁹

La impedancia ($Z(\omega)$) de un sistema puede hallarse por ley de ohm vista en la ecuación 4:

$$Z(\omega) = \frac{E(\omega)}{t(\omega)} \quad \text{Ec. 4}$$

La impedancia $Z(\omega)$ es una cantidad compleja y puede ser representada en un plano cartesiano así como coordenadas polares, en estas, la impedancia es representada por la ecuación 5:

$$Z(\omega) = |Z(\omega)|e^{j\varphi\omega} \quad \text{Ec. 5}$$

Donde $|Z(\omega)|$ es la magnitud de la impedancia y φ es el cambio de fase. En coordenadas cartesianas la impedancia está dada por la ecuación 6:

$$Z(\omega) = Z'(\omega) - j * Z''(\omega) \quad \text{Ec. 6}$$

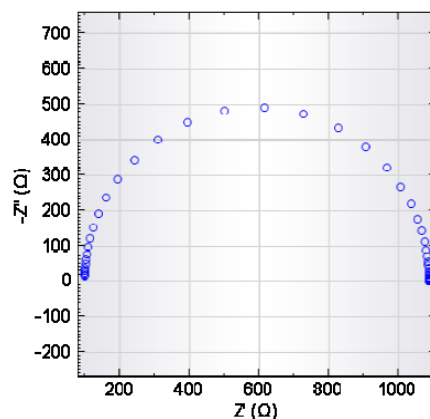
Donde $Z'(\omega)$ es la parte real de la impedancia y $Z''(\omega)$ es la parte imaginaria y $j=\sqrt{-1}$

2.3.3.1 Presentación de datos. El gráfico de la parte real de la impedancia contra la imaginaria se da el gráfico de Nyquist, la ventaja de esta representación es que se da un vistazo rápido a los datos permitiendo hacer una interpretación cualitativa, mientras que los datos graficados en el formato de Nyquist del eje real sean iguales al eje imaginario no distorsionaran la forma de la curva. La forma de la curva es importante para realizar interpretaciones cualitativas de los datos. La desventaja del gráfico es que se pierde la dimensión de la frecuencia de los datos.¹⁰ Un ejemplo de curva ideal se muestra en la Figura 4.

⁹ B. Evgenij y R. M. J, Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment and Applications, West Sussex, UK, 2005.

¹⁰ Metrom Autolab B.V. Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) Part 1 – Basic Principles

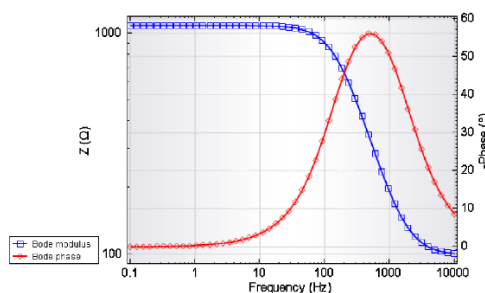
Figura 4. Un diagrama típico de Nyquist.



Fuente: MetromAutolab B.V. Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) Part 1 – Basic Principles.

El valor absoluto de la impedancia y los cambios de fase son graficados como función de la frecuencia en dos graficas generando un gráfico de Bode como se muestra en la Figura 5.

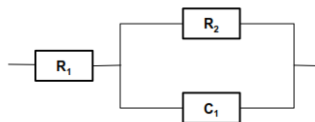
Figura 5. Un diagrama típico de Bode.



Fuente : MetromAutolab B.V. Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) Part 1 – Basic Principles.

Los datos de EIS son comúnmente analizados por comparar con un modelo de circuito equivalente (ver Figura 6), donde los elementos del circuito son elementos comunes como resistencias, capacitores e inductores, para ser usables los elementos en el modelo deben basarse en la física de la electroquímica del sistema.

Figura 6. Modelo básico de un circuito equivalente.



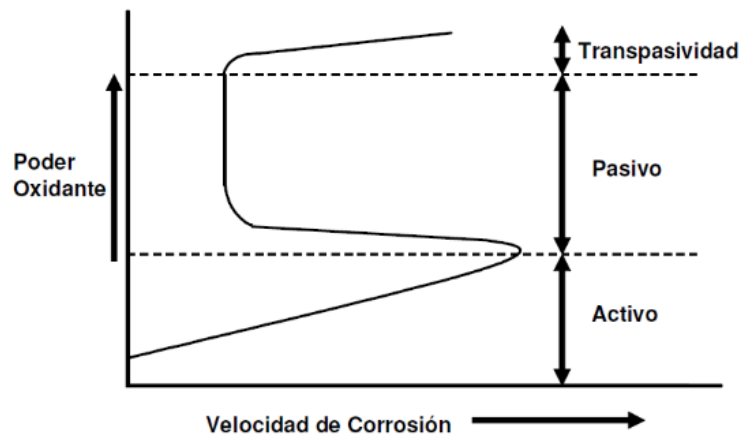
Fuente: Espectroscopia de impedancia electroquímica en corrosión. Juan Mendoza Flores, Rubén durán romero, Juan Genescálongueras.

2.4 CAPA PASIVA

La resistencia a la corrosión de los aceros inoxidable se debe a la formación de óxidos complejos de cromo en la superficie del acero. Este estado se le conoce como estado o condición pasiva. Los aceros inoxidable se auto pasivan si la superficie limpia es expuesta a un ambiente que provea el suficiente oxígeno para formar el óxido de cromo. Esto ocurre automática e instantáneamente. La capa crece durante un tiempo, si la capa llegase a ser perforada, si hay el suficiente oxígeno, su reacción con el cromo vuelve a formar la capa. Los aceros no pueden considerarse inoxidable en cualquier ambiente o condición, ya que depende de la composición. En este caso la condición pasiva se pierde y se convierte en activa, por lo general esto sucede de forma localizada en el acero generando grietas o picaduras.

Mediante técnicas electroquímicas se puede observar con la aplicación de curvas de polarización que el comportamiento de la capa pasiva se observa como un gran cambio entre el estado activo y pasivo, el estado pasivo se observa como una densidad de corriente constante a una variación de potencial, es decir la densidad de corriente se mantiene independiente del potencial como se muestra en la Figura 7.

Figura 7. Pasividad.



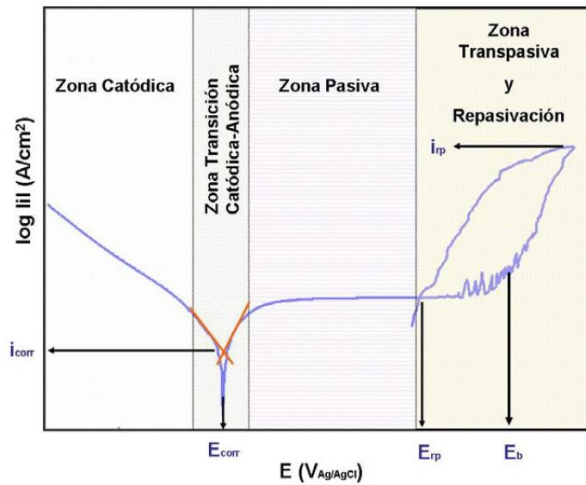
Fuente: NACE International 2004 - Curso de Corrosión Básica Capítulo 2 Electroquímica, NACE International 2003 Internal Corrosión Course Chapter I.

Inicialmente se observa un comportamiento común en la curva Tafel donde el metal a potenciales bajos se disuelve en forma iónica mostrando polarización por transferencia de carga, esta parte se denomina región activa. Al aumentar el potencial la velocidad de disolución cae dramáticamente a un valor pequeño, cuando se alcanza un valor característico del fenómeno se denomina potencial de pasivación E_p al que corresponde una densidad de corriente crítica de pasivación.

Por último a potenciales muy positivos la corriente crece de nuevo de acuerdo al potencial, entrando en la región transpasiva, que puede deberse a que las capas pasivas pueden ser conductoras o que se está descomponiendo el agua que sucede a potenciales superiores a 1,23 V. En otras ocasiones la transpasividad ocurre por nuevas reacciones de corrosión con formación de productos en los que interviene el metal con un número de oxidación elevado. Un ejemplo es el cromo que en aceros inoxidables en la región transpasiva el cromo se disuelve como CrO^- y no como Cr^+ por encima de 0,71 V.

2.4.1 Potencial de repasivación E_{rp} . Es una medida de la capacidad de un metal para regenerar su capa pasiva en caso de que se produzca la rotura de la misma. Se puede determinar en la curva potenciodinámica cíclica a partir de la intersección de la curva ascendente anódica y descendente en sentido catódica como se muestra en la figura 8.

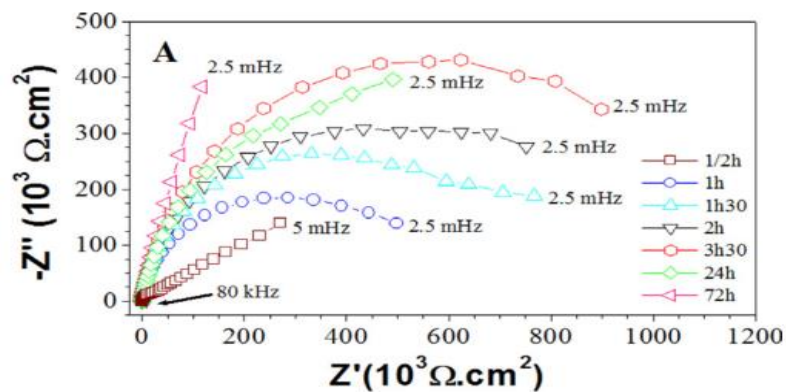
Figura 8. Curva potenciodinámica cíclica con característica de repasivación.



Fuente: Caracterización De La Pasividad Del Acero Inoxidable UNS N08031 En Ácido Fosfórico Contaminado Mediante Técnicas Electroquímicas.

Si los semicírculos del diagrama de Nyquist se aplanan significa una dispersión en la frecuencia debido a que la superficie del electrodo no es homogénea. En estudios recientes se ha evaluado el acero AISI 304 en medios extremadamente alcalinos de pH 13, mediante la técnica EIS se ha determinado que el acero tiene una capa más protectora entre mayor sea el tiempo de inmersión como se muestra en la figura 9.

Figura 9. Diagrama de Nyquist Acero AISI 304 a diferentes tiempos de inmersión.

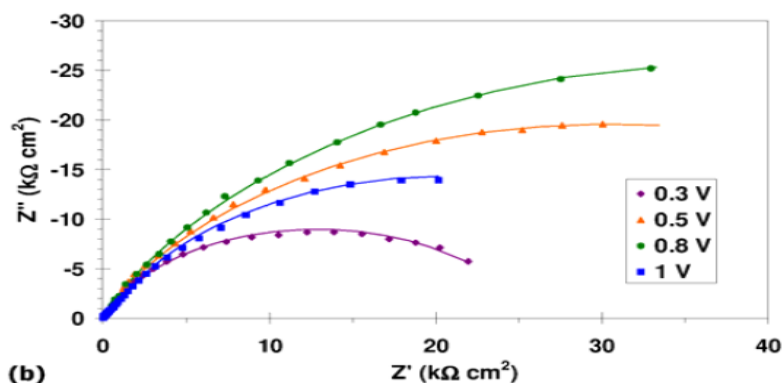


Fuente: Espectroscopia De Impedancia Electroquímica En Corrosión. Juan Mendoza Flores, Rubén Durán Romero, Juan Genescá Llongueras.

Los diagramas obtenidos por EIS que se obtuvieron en estos estudios muestran que en un principio en los diagramas de Nyquist, el comportamiento de las gráficas es lineal a bajas frecuencias si el tiempo de inmersión es superior a tres horas y media, lo que se traduce en que el sistema ahora es controlado por difusión.¹¹

Otras investigaciones han mostrado como se puede interpretar en los diagramas de Nyquist los cambios ocurridos, de esta manera se ha determinado que si el diámetro del arco capacitivo del diagrama aumenta es porque la resistencia de la película pasiva es mayor y que luego disminuye lo que significaría que el potencial se encuentra cerca de la zona transpasaiva como se muestra en la Figura 10.

Figura 10. Diagrama de Nyquist en función del potencial de pasivación para Alloy 31.



Fuente: Caracterización De La Pasividad Del Acero Inoxidable UNS N08031 En Ácido Fosfórico Contaminado Mediante Técnicas Electroquímicas.

2.5 DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX)

La difracción de rayos X ha sido una técnica bien conocida y muy usada para el campo de la caracterización de materiales al obtener información sobre la estructura atómica de varias sustancias en una variedad de estados. Tradicionalmente la técnica DRX es usada en materiales delgados o polvos por su capacidad de penetración y su habilidad para revelar las propiedades estructurales internas del material.

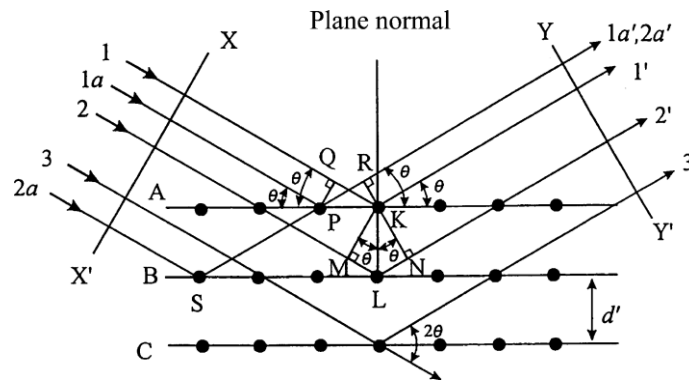
¹¹ Juan Mendoza Flores, Rubén Durán Romero, Juan Genescá Llongueras. Espectroscopia De Impedancia Electroquímica En Corrosión.

La señal de DRX es el resultado de una dispersión elástica de un rayo X monocromático producida por los electrones de los átomos en la muestra. El espacio existente de los átomos causa que el rayo x sea difractado, produciendo el bien conocido patrón DRX, matemáticamente la señal de difracción de rayos X sigue la ley de Bragg basado en la ecuación 7.

$$2d \sin\theta = m\lambda \quad \text{Ec. 7}$$

Donde d es la separación entre los planos, θ es el ángulo de incidencia, m es el orden de difracción y λ es la longitud de onda del rayo X. en la figura 11 podemos ver el esquema de difracción de Bragg.¹²

Figura 11. Diagrama esquemático de difracción de rayos X por un cristal.



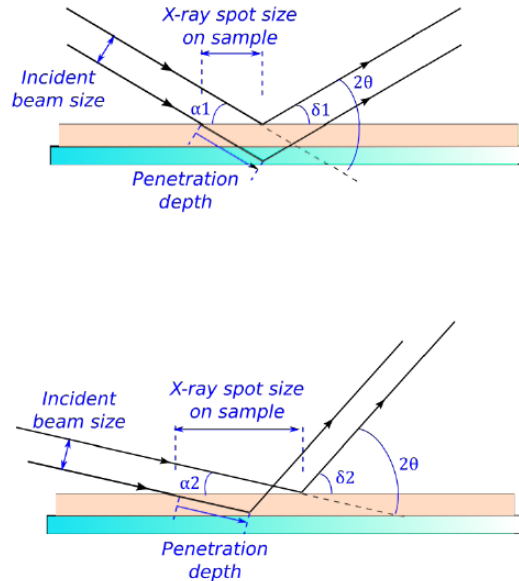
Fuente: X-Ray Diffraction Crystallography Introduction, Examples and Solved Problems Yoshio Waseda, Eiichiro Matsubara, Kozo Shinoda. 2011.

La técnica DRX puede ser usada para analizar muestras muy finas como espesores de hasta 10 micras, sin embargo el ángulo de incidencia ha de ser menor a 1° , esta técnica es conocida como Grazing Incidence XDR o DRX de haz rasante. Esta técnica se usa debido a que si el ángulo de incidencia es mayor, se estará analizando el sustrato y no la película delgada encima del sustrato. Al reducir el ángulo de incidencia se asegura que la muestra que los rayos x sean absorbidos por la muestra y no el sustrato¹³ como se muestra en la figura 12.

¹² Yoshio Waseda, Eiichiro Matsubara, Kozo Shinoda. Problems. X-Ray Diffraction Crystallography Introduction, Examples and Solved 2011.

¹³ Nicodemus Edwin Widjonarko. Introduction to Advanced X-ray Diffraction Techniques for Polymeric Thin Films. 2016.

Figura 12. Diagrama comparativo para ángulo de incidencia mayor a 1° y menor a 1° .



Fuente: Introduction to Advanced X-ray Diffraction Techniques for Polymeric Thin Films. Nicodemus Edwin Widjonarko 2016.

2.6 ESTADO DEL ARTE.

2.6.1 Estudios en Inoxidables serie 300 y austeníticos.

Se ha estudiado el comportamiento frente a la picadura de un acero 316L mediante curvas de polarización en medios salinos con el siguiente porcentaje de salinidad: 2.7%, 3%, 4.5%, y se probaron con cada solución dos temperaturas, ambiente y 45° Celsius. Se analizó también velocidad de corrosión para cada caso. Se encontró que la corrosión es mayor en porcentajes de más salinidad y a mayor temperatura siendo este factor más influyente, además en el material no se presentó la típica corrosión por picadura para estos casos y la vlocidad de corrosión tan solo fue de 6 mpy¹⁴. Adicionalmente usando Técnicas Electroquímicas se evaluó un recubrimiento de zirconio sobre acero inoxidable 316L mediante tres técnicas diferentes de deposición, se evaluó la resistencia a la corrosión del recubrimiento mediante técnicas de espectroscopia de impedancia electroquímica EIS y se compararon los resultados, se evidencio que mediante

¹⁴ UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE CARTAGENA, Estudio del comportamiento del acero inoxidable 316L en medios salinos mediante técnicas electroquímicas, Proyecto de Fin de Carrera, Valentina Nassekina Curso 2011 / 2012.

una de las técnicas de deposición, el recubrimiento es más resistente a la corrosión que un acero 316L y que es más óptimo para biocompatibilidad ya que se observó un aumento en la resistencia a la polarización en los recubrimientos aplicados con diferentes técnicas de deposición del sustrato ¹⁵

También se han hecho estudios de la velocidad de corrosión y la presencia de iones de hierro para evaluar la capa pasiva en un acero 316L en un medio BLAST ATFM que es un aditivo a base complejos fosfatados. Las pruebas se realizaron midiendo la masa perdida en tiempos desde 24 horas hasta 288 horas. Se demostró una baja velocidad de corrosión y una estabilidad de la capa pasiva al no encontrar iones de hierro lo que significa una mayor estabilidad de la capa pasiva.¹⁶ En otro estudio se analizó el comportamiento frente a la corrosión en medio salino de 5% de NaCl en aceros inoxidables nitrurados 316L, 202 y P558, evaluados mediante espectroscopia de impedancia electroquímica EIS y polarización potencio dinámica, se evidencio la misma tendencia en la resistencia a la corrosión entre las muestras nitruradas y normales pero con un potencial un tanto más elevado en las nitruradas, además se descubrió que el molibdeno y el nitrógeno juntos ayudan significativamente a la resistencia a la coprosión del material.¹⁷

Usando EIS se realizó una evaluación de la capa pasiva de una cero 304 en un medio básico de pH 13, se tiene en cuenta el tiempo de inmersión. Se observa la topografía de la capa pasiva mediante EIS y microscopía de fuerza atómica siendo esta una técnica complementaria. En conclusión se encontró que por EIS la capa es más protectora conforme transcurre el tiempo de inmersión además de que se presencié granos de óxido aislados creciendo hasta las 3 horas y media de inmersión que luego de más tiempo crecen cubriendo homogéneamente la superficie.¹⁸

A su vez se ha evaluado el comportamiento de pasivación de aceros austeníticos con Mn y Al en una solución de NaOH al 10% en peso, se evaluó mediante curvas de polarización y espectroscopia de impedancia electroquímica EIS comparando los resultados con un acero 316, se demostró que una de las aleaciones presenta

¹⁵ Evaluación de la resistencia a la corrosión de recubrimientos de ZrOxNy sobre acero inoxidable y/o silicio mediante técnicas electroquímicas. Gloria Ivonne Cubillos González. Universidad Nacional de Colombia Facultad de Ciencias, Departamento de Química. Bogotá, Colombia 2012

¹⁶ Universidad Nacional autónoma de México. Instituto de energías renovables-IER. Evaluación de la corrosión y pasivación del acero inoxidable 316l expuesto al aditivo BLAST ATFM, bajos las normas ASTM G1-03 y A 380-99. reporte técnico.

¹⁷ Corrosion behaviour of low temperature nitrided nickel-free, AISI 200 and AISI 300 series austenitic stainless steels in NaCl solution. Francesca Borgioli, Emanuele Galvanetto, Tiberio Bacci.

¹⁸ Time dependence of the natural passivation process on AISI 304 in an alkaline medium: Atomic force microscopy and scanning Kelvin probe force microscopy as additional tools to electrochemical impedance spectroscopy. N.E. Benaïoune, b, c, I. Maafa, b, A. Florentina, b, E. Denysa, b, N.E. Hakikic, N. Moulayatc, J.L. Bubendorff.

un comportamiento frente a la corrosión que el acero 316 y posiblemente la capa pasiva que no es superior a 10 micrómetros de espesor se debió a la formación de óxidos de Mn y Al además de que se presenció una corrosión generalizada en las aleaciones de Mn y Al.¹⁹

Una investigación más amplia donde se estudió el comportamiento frente a la corrosión en agua de mar de seis aceros, 304L 316L, 444, 316 Plus, LDX2010, 254 SMO, mediante espectroscopia de impedancia electroquímica EIS, se demostró que el comportamiento frente a la corrosión de estos aceros es muy similar además de que los materiales presentaron una tendencia al picado mayor entre más estuviera desarrollado una biocapa que se les aplicó.²⁰

Además en un estudio del comportamiento frente a la corrosión de un acero 304 laminado en frío en temperaturas criogénicas mediante espectroscopia de impedancia electroquímica EIS y curvas de polarización, se evidenció que el acero laminado en temperaturas de -120° Celsius tiene el mejor comportamiento frente a la corrosión evidenciando así que las dislocaciones y límites de grano afectan la resistencia a la corrosión negativamente.²¹

2.6.2 Estudios en otras aleaciones.

Se ha medido la resistencia a la corrosión de una aleaciones inconel, una aleación Inconel 690 con un recubrimiento de Ni, se aplicó un tratamiento a una temperatura de 1000° Celsius, mediante la aplicación de espectroscopia de impedancia electroquímica EIS se observó que el recubrimiento tratado es más resistente a la corrosión que el recubrimiento sin tratar, se atribuye este comportamiento a la disminución de poros debido a la formación de NiO durante el tratamiento.²² También se evaluó el efecto del NaCl en la resistencia a la corrosión de una aleación Inconel 625 a temperatura de 300° Celsius mediante espectroscopia de impedancia electroquímica EIS se comprobó que la resistencia a la corrosión disminuye si aumenta la concentración de NaCl. Además se vio que se forman dos capas porosas de las cuales la interna es más inhibidora, estas capas están compuestas de óxidos de níquel la externa y óxidos de cromo la

¹⁹ EVALUACIÓN DE LA PASIVACIÓN DEL ACERO AUSTENITICO FeMnAl. Willian Aperador, Alejandro Vargas, Juan David Betancur Ríos.

²⁰ Ennoblement, corrosion, and biofouling in brackish seawater: Comparison between six stainless steel grades. E. Huttunen-Saarivirta, P. Rajala, M. Marja-aho, J. Maukonen, E. Sohlberg, L. Carpén.

²¹ Corrosion properties of phase reversion induced nano/ultrafine grained AISI 304 metastable austenite stainless steel. Yang Lv, HongyunLuo, Jun Tang, JingjingGuo, Jinliang Pi, Kanglin Ye.

²² Synthesis, microstructure and corrosion behavior of compositionally graded Ni-YSZ diffusion barrier coatings on inconel-690 for applications in high temperature environments. A.M. Kamalan Kirubaharana, P. Kuppasamia,, R. Priyab, R. Divakarc, M. Guptad, Dinesh Pandite, S. Ningshen.

interna. Además se presenció que la capa es menos estable entre más crezca ya que aumenta la solubilidad de los óxidos de cromo y níquel.²³

Se ha evaluado el acero inoxidable ferrítico 430, en uno de los estudios se evaluó el comportamiento electroquímico de un acero ferrítico 430 en un ambiente alcalino (1% NaCl) mediante espectroscopia de impedancia electroquímica EIS y curvas de polarización, revelando un comportamiento que muestra porosidad de la capa pasiva del acero, adicionalmente la composición de la capa pasiva se compone principalmente de Cr_2O_3 y Fe_3O_4 .²⁴ En otro estudio se comparó la resistencia a la corrosión para un acero ferrítico inoxidable 430 en dos tamaños de grano diferentes en una solución de 0.1 M de HNO_3 , mediante espectroscopia de impedancia electroquímica EIS y curvas de polarización. Se demostró que el grano fino favorece la formación de la capa pasiva siendo menos defectuosa.²⁵

Por aparte se estudió la temperatura crítica de picado para dos aceros inoxidables (DSS2205 y 20Cr–28Ni) mediante espectroscopia de impedancia electroquímica EIS, curvas de polarización y curvas potencio estáticas. Se determinó que las temperaturas críticas de picado halladas mediante las tres técnicas eran similares, además mediante EIS se demostró que la capacitancia de doble capa y la temperatura crítica de picado son directamente proporcionales, se atribuye a un aumento de los defectos de la capa pasiva y una disminución del espesor de la misma.²⁶

Además se ha evaluado la velocidad de corrosión y la estabilidad de la capa pasiva de aceros súper martensíticos con diferente composición y diferente tratamiento térmico mediante técnicas de curvas de polarización en medios salinos de concentración 1 mol/litro de NaCl. Se pudo evidenciar que la composición química diferente refleja cambios mínimos en las medidas electroquímicas tomadas y en la corrosión por picadura, además de que los aceros tratados térmicamente son menos resistentes a la corrosión que si estuvieran sin tratamiento que se puede deber a la heterogeneidad de la estructura del acero.²⁷

²³ Effect of sodium chloride on the electrochemical corrosion of Inconel 625 at high temperature and pressure. Luying Wang a, b, Heping Li a, *, Qingyou Liu a, LipingXu a, Sen Lin a, Kai Zheng.

²⁴ Electrochemical and passivation behavior investigation of ferritic stainless steel in alkaline environment. HongLuo a, Huaizhi Su b, Chaofang Dong c, Kui Xiao c, Xiaogang Li.

²⁵ Comparison of electrochemical behavior between coarse-grained and fine-grained AISI 430 ferritic stainless steel by Mott–Schottky analysis and EIS measurements. A. Fattah-alhosseini, S. Vafaeian.

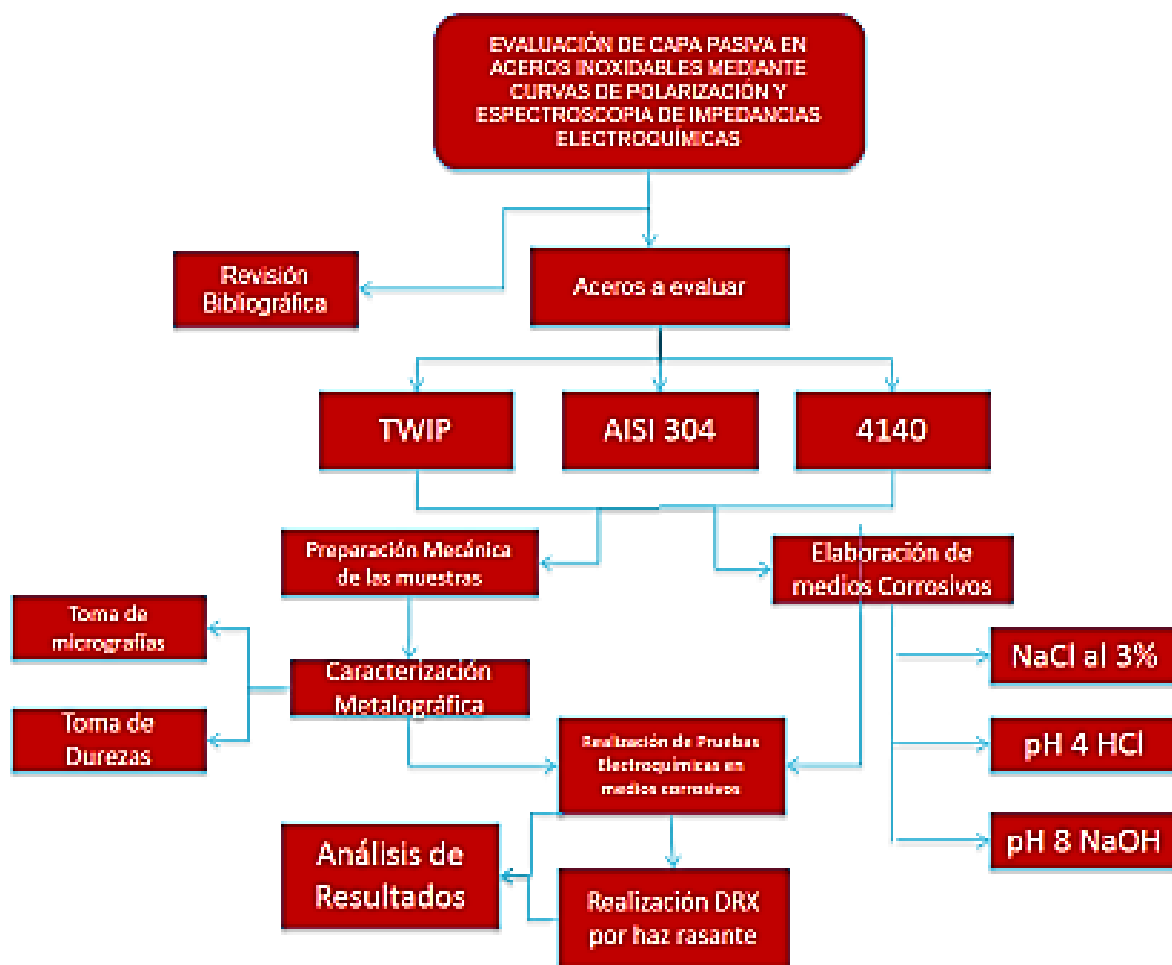
²⁶ A comparative study of critical pitting temperature (CPT) of stainless steels by electrochemical impedance spectroscopy (EIS), potentiodynamic and potentiostatic techniques. N. Ebrahimi, M. Momeni, A. Kosari, M. Zakeri, M.H. Moayed.

²⁷ Electrochemical testing of passivity state and corrosion resistance of supermartensitic stainless steels. S. LASEK, L. STØLKVÅ, V. ĚÍHAL, M. BLAHETOVÁ.

3. METODOLOGÍA

Para el presente trabajo se procedió a una serie de pasos que constan desde la caracterización de los materiales hasta el análisis de la composición de la capa pasiva formada en los aceros trabajados expuestos a los medios corrosivos planteados. A continuación en la Figura 13 se presenta el diagrama de flujo respectivo a la metodología implementada durante la investigación.

Figura 13. Diagrama de flujo.



Fuente: Autor.

3.1 CARACTERIZACIÓN DE MATERIAL

3.1.1 Análisis composicional de los aceros. Para la realización de este trabajo se dispuso de aceros 304, TWIP y 4140, se analizó la composición mediante ensayo de chispa realizado en el equipo espectrómetro de chispa Q8 MAGELLAN de INCITEMA que se muestra en la Figura 14. Los valores que se presentan están en porcentaje, algunos elementos trazas se omiten en la tabla por ser valores muy pequeños, haciendo que el balance restante se complete como el contenido de hierro del acero.

Figura 14. Espectrómetro de chispa Q8 MAGELLAN.



Fuente: Autor.

Otros parámetros necesarios para la realización de las pruebas son el peso equivalente y la densidad de los materiales que se muestra en la tabla 1.

Tabla 1. Densidad y peso equivalente de los aceros 304, TWIP y 4140.

Acero	Densidad	Peso equivalente EW
TWIP	7,81	25,63
304	7,92	25,12
4140	7,85	27,92

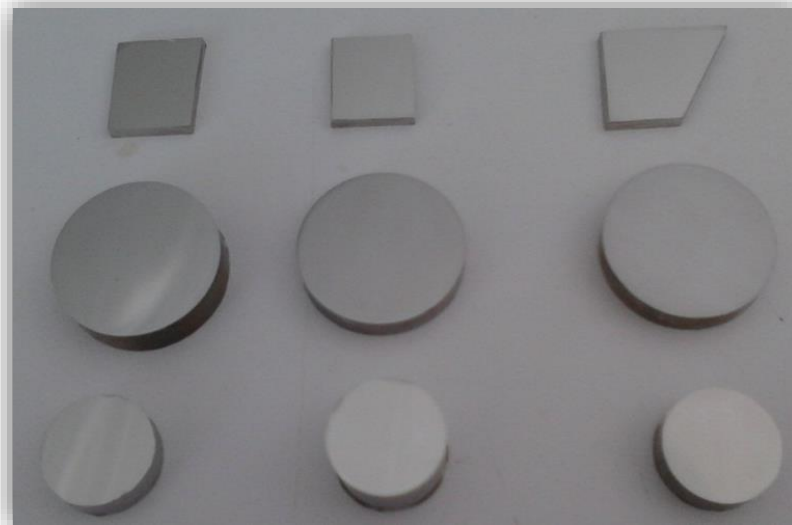
Fuente: Autor.

3.1.2 Preparación mecánica de las muestras. La preparación consistió en cortar los materiales para que fueran más fáciles de montar en la celda para las pruebas electroquímicas, para esto se procedió a utilizar la cortadora de disco de diamante de bajas revoluciones ISOMET BUEHLER, como refrigerante se usó agua para evitar que los materiales se calentaran con el fin de evitar un cambio de la microestructura de los aceros.

Se obtuvieron tres probetas de cada material a las cuales se les realizó un pulido, mediante la aplicación de los lineamientos de la norma ASTM E3 se procedió desde lija 80 hasta lija 2000, para luego pasar a brillo espejo mediante paño, usando una suspensión abrasiva de alúmina y agua, este proceso se realizó en la pulidora DACE TECHNOLOGIES NANO 2000T.

Las probetas obtenidas del acero 4140 tienen un diámetro de 1 pulgada y un espesor mínimo de 4 mm, las probetas de acero 304L tienen un diámetro de $\frac{1}{2}$ pulgada y un espesor mínimo también de 4 mm, el acero TWIP se proporcionó de forma laminada con espesor de 3mm, al cortarlas presentan dimensiones de no menos de 1,7 cm de arista como se ve en la figura 15.

Figura 15. Probetas para pruebas.



Fuente: Autor.

3.1.3 Toma de micrografías. Para la toma de micrografías se procedió a realizar un ataque químico para revelar la microestructura de los aceros a una probeta de cada material, aplicando diferentes reactivos para cada uno de ellos, teniendo en cuenta la norma ASTM E 407-99, se usaron los reactivos nital al 3% para el acero 4140 que se aplicó por gotero en la superficie expuesta por un tiempo no mayor a 5 segundos,; un reactivo a base de etanol con ácido pícrico a 1g/L, y ácido clorhídrico 5 ml/L con una concentración del 37%, se usó para atacar el acero TWIP por un tiempo de hasta 15 minutos, y finalmente para el acero 304 se usó una mezcla de ácido clorhídrico 23 ml, ácido nítrico 13 ml y 1,5g de cloruro férrico, el tiempo de ataque fue bastante corto menor a 3 segundos y se realizó mediante impregnación con un trozo de algodón untado del reactivo. La toma de micrografías se realizó en el equipo de microscopio de alta resolución Leika DVM 2500 como el que aparece en la figura 16, con el fin de obtener una micrografía donde se apreciara las fases presentes en los materiales.

Figura 16. Equipo Leika DVM 2500.



Fuente: Autor.

3.1.4 Dureza. Con el fin de tener una caracterización completa se procedió a medir la dureza Brinell de los materiales usando un durómetro Qualitest que se muestra en la figura 17, aplicando una carga de 750 Kg fuerza con un indentador esférico de 5 mm de diámetro, se requiere de medir en un ordenador el diámetro de la indentación para obtener el valor de la dureza; el ensayo se realizó para los tres aceros trabajados.

Figura 17. Durómetro



Fuente: Autor.

3.2 ELABORACIÓN DE SOLUCIONES

Para la elaboración de los reactivos de ataque se utilizó recipientes de vidrio tales como pipetas de 10 ml y 25 ml, vasos de precipitado de 25 ml, vidrio de reloj como se aprecia en la figura 20, para cada reactivo se utilizaron los elementos previamente lavados y secados para evitar contaminación de los reactivos.

En la elaboración de las soluciones para realizar las pruebas electroquímicas, se usaron los siguientes cálculos para 1 litro de cada solución. Estas soluciones fueron almacenadas en recipientes de vidrio sellados para que estas se mantuvieran por bastante tiempo en el transcurso del periodo previsto para la realización de las pruebas.

Para la solución de pH 4 usamos ácido clorhídrico HCl a una concentración del 37%, entonces los cálculos respectivos son mostrados a continuación partiendo de la ecuación 8:

$$\text{pH} = -\log[\text{H}^+] \quad \text{EC. 8}$$

Donde $[\text{H}^+]$ es la concentración de iones H^+ que libera el soluto, en este caso el ácido, y como libera un ion, resulta ser la misma concentración molar, al despejar la anterior ecuación se obtiene que para el pH 4 tenemos una concentración molar de 10^{-4} moles por litro. Teniendo en cuenta que el peso molecular del ácido clorhídrico es 36,45 g y tiene una densidad de $1,17 \text{ g/cm}^3$, si la concentración del HCl es del 37% entonces se debe agregar $0,0084 \text{ cm}^3$ para obtener el pH 4 como se muestra en la ecuación 9.

$$\frac{10^{-4} \text{ moles HCl}}{\text{litro de solución}} * \frac{36,45 \text{ g HCl}}{\text{mol HCl}} * \frac{1 \text{ cm}^3 \text{ HCl}}{1,17 \text{ g HCl}} = \frac{0,0031 \text{ cm}^3 \text{ HCl}}{\text{litro de solución}} \quad \text{EC. 9}$$

En cuanto a la solución de pH 8 es similar el cálculo, para esta se empleó NaOH con una pureza de 99.9% y que viene en presentación sólida, teniendo en cuenta que el pH y pOH deben sumar 14, entonces en esta parte se usa el pOH para el cálculo con la ecuación 10:

$$\text{pOH} = -\log[\text{OH}^-] \quad \text{Ec. 10}$$

Si el pOH es de 6, la concentración de OH es 10^{-6} siendo esta como en el ácido, la concentración molar de la solución, si el peso molecular del NaOH es 40 obtenemos que se necesitan 0,04 mg de NaOH como se evidencia en la ecuación 11.

$$\frac{10^{-6} \text{ moles NaOH}}{1 \text{ litro de solución}} \times \frac{40 \text{ g}}{1 \text{ mol NaOH}} = \frac{0,00004 \text{ g NaOH}}{\text{Litro de solución}} \quad \text{EC. 11}$$

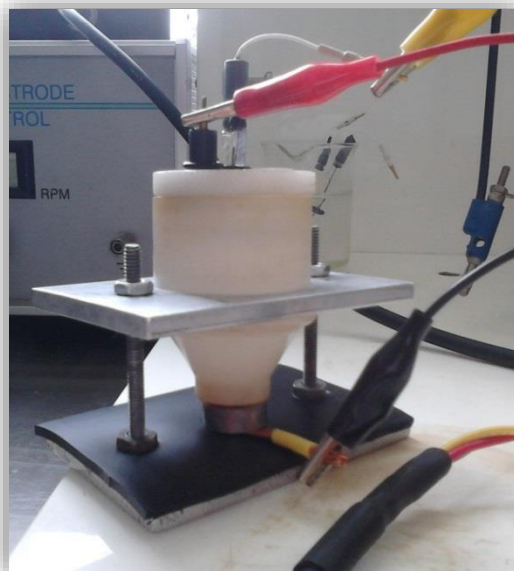
En cuanto a la solución de salmuera al 3% de NaCl, se requieren 30 gramos de NaCl para un litro de solución ya que está se da en porcentaje peso-peso.

3.3 REALIZACIÓN DE PRUEBAS ELECTROQUÍMICAS

Para realizar las pruebas electroquímicas, se procedió a obtener un acabado superficial de lija 600 para todos los materiales y se sometieron a las soluciones planteadas. Se utilizó una celda electroquímica de área expuesta de trabajo

(Sample Area [cm^2]) de $0,45 \text{ cm}^2$, un electrodo de referencia de plata- cloruro de plata (Ag/AgCl) y un contra electrodo de platino. Las medidas se realizaron en el potenciostato Gamry de INCITEMA con el software Gamry Frameworks V.6.33.el montaje respectivo se pude ver en la figura 18.

Figura 18.Montaje de la Celda Electroquímica



Fuente: Autor.

Para la realización de las pruebas se usaron los siguientes parámetros en el equipo: Para las curvas de polarización cíclica se utilizó una velocidad de escaneo de avance (Forward Scan [mV/s]) de 5 y una velocidad de escaneo de regreso (Reverse Scan [mV/s]) de 2,5. En el caso de espectroscopia de impedancia electroquímica se usó una frecuencia inicial (Initial Freq. [Hz]) de 100000 y una frecuencia final de (Final Freq. [Hz]) 0,01. Los parámetros usados para las prueba de resistencia a la polarización lineal LPR son potencial inicial (Initial E [V]) de -0,025 y potencial final (Final E [V]) de 0,025 y una velocidad de escaneo (Scan Rate [mV/s]) de 0,5.

3.4 REALIZACIÓN DE PRUEBAS DE DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX)

Con el fin de caracterizar los productos de corrosión presentes en los aceros al someterlos a las soluciones corrosivas, se planteó la utilización de la técnica de difracción de rayos X o DRX desarrollado en el laboratorio del mismo nombre de la

Universidad Pedagógica y tecnológica de Colombia UPTC, se procedió a enviar una muestra de cada uno de los aceros trabajados para ser analizados y determinar los productos formados en la superficie de cada uno. El equipo usado es de la empresa Malvern Panalytical Xpert Powder como el que se muestra en la figura 19.

Figura 19. Difractómetro de rayos X Panalytical Xpert Powder.



Fuente: Autor.

3.5 INMERSIÓN DE MUESTRAS EN MEDIOS CORROSIVOS

Según investigaciones realizadas anteriormente, la capa pasiva crece rápidamente durante los tres primeros días de exposición y luego su velocidad de crecimiento decrece²⁸⁻²⁹, lo cual para el presente trabajo se realizaron pruebas electroquímicas a muestras sumergidas en cada medio durante tres días (72 horas), estando en recipientes separados para evitar corrosión galvánica, las probetas fueron sumergidas exponiendo una cara preparada hasta un pulido con lija 2000 para luego ser puestas a pruebas por esta misma cara.

²⁸ M. Sanchez . J. Gregori, C.Alonso, J.J. Garc'ia-Jareno, H. Takenouti , F. Vicente. Electrochemical impedance spectroscopy for studying passive layers on steel rebars immersed in alkaline solutions simulating concrete pores. 2007. Pag 2.

²⁹ N.E. Benaïoun, I. Maafa, A. Florentin, E. Denys, N.E. Hakiki, L.Bubendorff. Time dependence of the natural passivation process on AISI 304 in an alkaline medium: Atomic force microscopy and scanning Kelvin probe force microscopy as additional tools to electrochemical impedance spectroscopy. 2017. Pag 3.

4. RESULTADOS Y ANALISIS

4.1 CARACTERIZACIÓN DEL MATERIAL

La caracterización del material consta de caracterización química, metalografía y dureza de cada una de las muestras de aceros trabajadas para verificar que el material trabajado cumple con las características que deben presentar estos.

4.1.1 Composición de los aceros trabajados. La composición obtenida se muestra en la tabla 5.

Tabla 2. Composición química de los aceros.

TWIP	C	Si	Mn	P	S
	0,136	0,0524	19,5	0,00584	0,0594
	Cr	Mo	Ni	Cu	N
	13,2	0,655	0,0564	0,0116	0,359
304	C	Si	Mn	P	S
	0,0169	0,449	1,12	0,0394	0,0408
	Cr	Mo	Ni	Cu	N
	18,39	0,278	7,09	1,01	0,0548
4140	C	Si	Mn	P	S
	0,41	0,235	0,775	0,0169	0,0492
	Cr	Mo	Ni	Cu	N
	1,01	0,131	0,11	0,043	0,00231

Fuente: Autor.

El acero TWIP presenta un contenido de cromo bastante cerca de lo que poseería un acero inoxidable, un contenido de manganeso bastante alto y resalta el contenido de nitrógeno siendo este un elemento de aleación en este caso; el porcentaje de carbono presente en el acero 304 es bastante bajo, por lo que se denominaría de esta forma un acero 304L (low carbón), el silicio también está como elemento de aleación así como el manganeso que sin embargo por su contenido tan bajo no tiene el mismo propósito con el que se ha usado en el TWIP, el cromo y el níquel se presentan en valores característicos de un acero inoxidable 304; en cuanto al acero 4140 sus valores son típicos para este tipo de aleación y aunque tiene 1% de cromo como elemento de aleación, no tiene el propósito de conferirle capacidades inoxidables sino más bien de templabilidad y afinación de grano así como el manganeso.

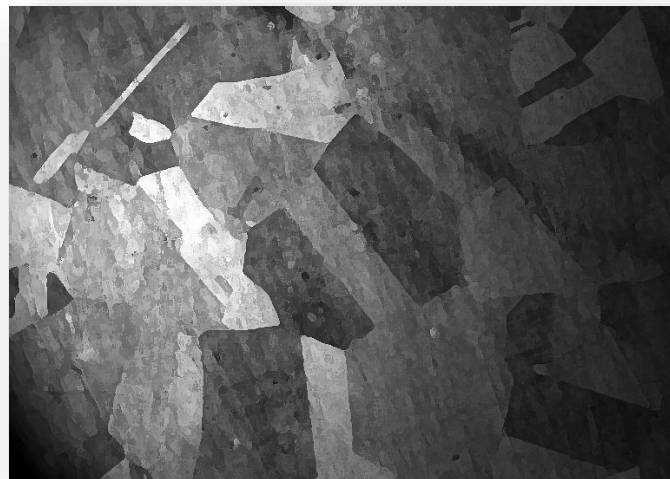
4.1.2 Microestructura. A continuación se presentan micrografías correspondientes a los materiales trabajados.

4.1.2.1 Acero TWIP.

Figura 20. Micrografías TWIP diferente áreas a)350x b)350x.



a) 350X.



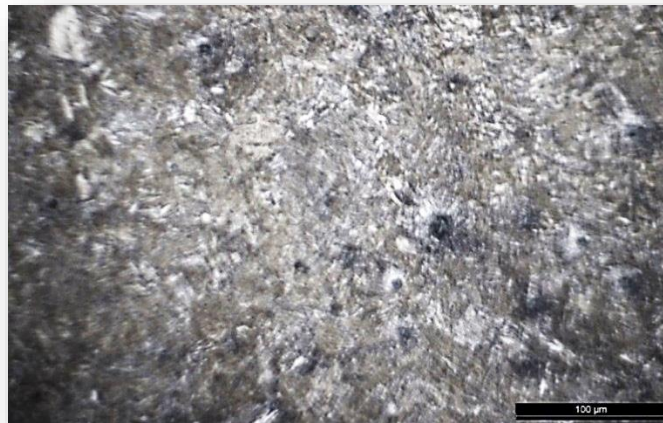
b) 350X.

Fuente: Autor.

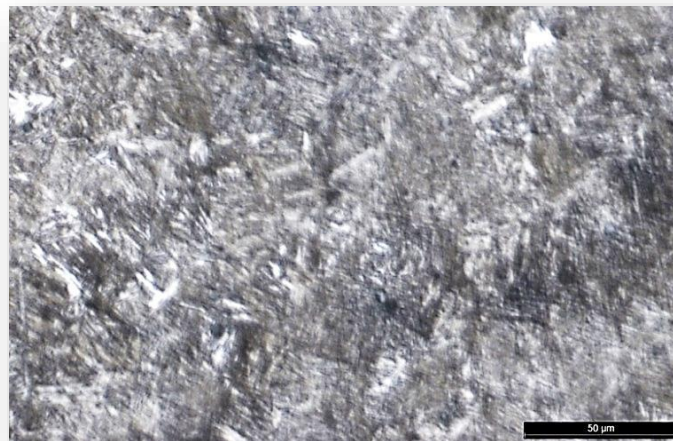
En las micrografías mostradas en la figura 20 a y b en diferentes áreas muestran granos de austenita con un tamaño entre 100 y 200 μm , no se encuentran presentes rastros de maclado indicando que debe poseer una gran dureza. Teniendo en cuenta que es una lámina cabe la posibilidad de que el acero tenga una deformación de los granos por laminación aunque su orientación no es clara. Adicionalmente el material tiene cromo y manganeso que a su vez son estabilizadores de austenita o elementos gammágenos, la microestructura corresponde a lo que se debe presentar.

4.1.2.1 Acero 4140.

Figura 21. Micrografías 4140 a)700x b)1400x.



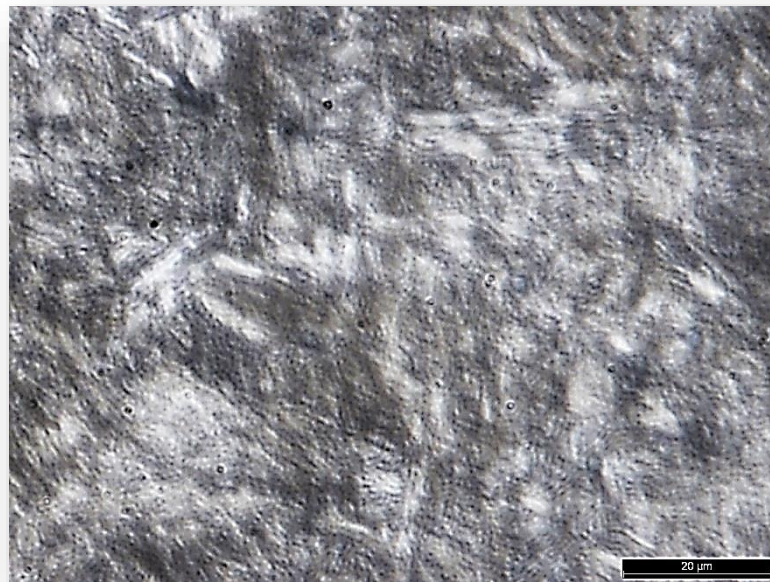
a) 700 X.



b) 1400X.
Fuente: Autor.

En la figura 21 a y b se presenta la microestructura del acero 4140, exponiendo martensita revenida lo que indica que el acero sufrió un tratamiento térmico de bonificado que consiste en un temple y un revenido³⁰, la característica principal de la martensita revenida es que se presenta una matriz de ferrita con cementita ya que la martensita al revenirse presenta una nucleación generando una matriz distorsionada como se puede apreciar en las figura 22

Figura 22. Micrografía 4140 1750X.

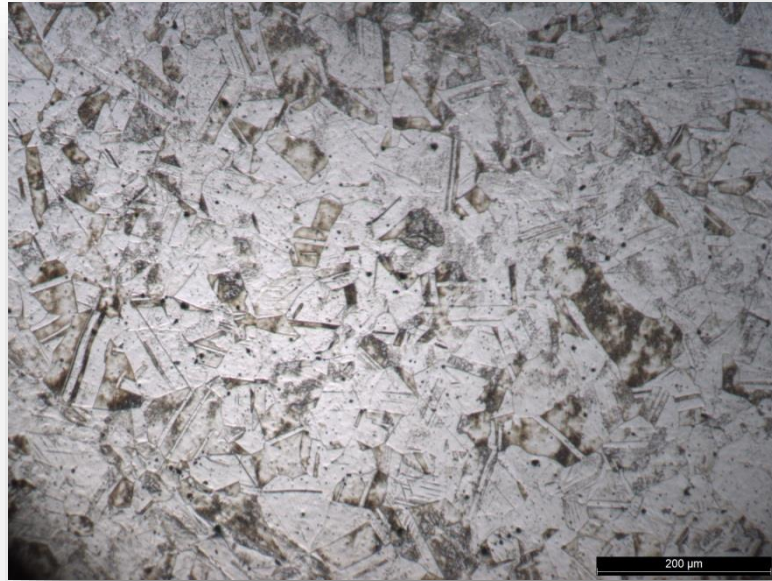


Fuente: Autor.

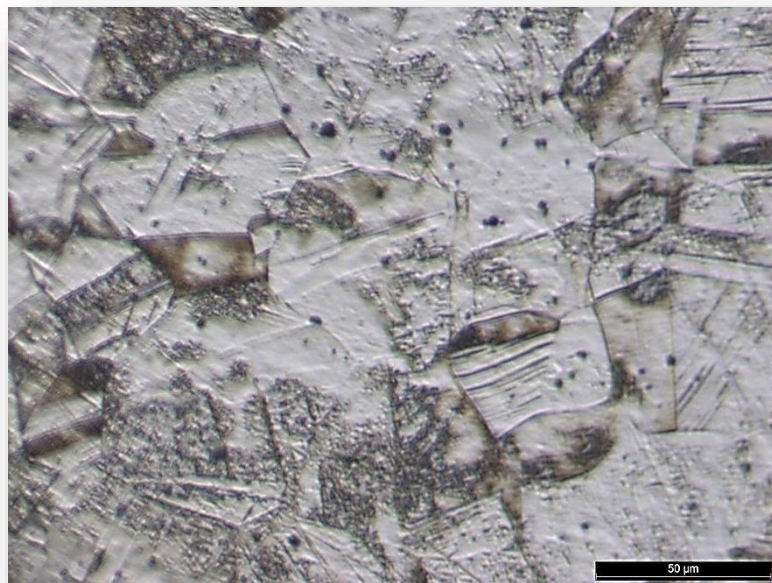
³⁰ Laura Sáenz Palencia, Yurelis Avendaño, Keyla Blanco. Evaluación microestructural del acero inoxidable austenítico AISI 304 sometido a ensayos de Creep. Valencia, Estado Carabobo, Venezuela. 2007. Rev. INGENIERÍA UC. Vol. 14, 45

4.1.2.3 Acero 304L.

Figura 23. Micrografías 304L a)350X b)1400X.



a) 350X.



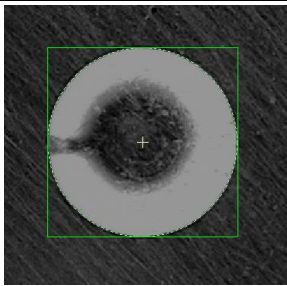
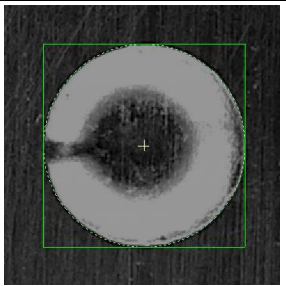
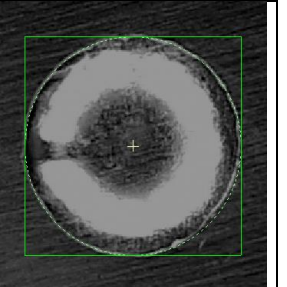
b) 1400X.

Fuente: Autor

En la figura 23 se muestran las micrografías respectivas al acero 304L, se pueden apreciar granos de austenita y la presencia de maclas de recrystalización características de un acero 304, los puntos negros observados en la imagen no corresponden a carburos de ningún tipo ya que el contenido de carbono de este acero es bastante bajo como se observó en el numeral 4.1.1, esto corresponde a corrosión debida al reactivo que se usó para revelar la microestructura ya que era bastante fuerte y se requería tiempos de exposición muy cortos.

4.1.3 Dureza.

Tabla 3. Durezas de los aceros 4140, 304L y Twip.

Material	4140	304	TWIP
Dureza (HBW)	260	222	193
Diámetro del indentador (mm)	5	5	5
Carga (Kg)	750	750	750
Diámetro indentación (mm)	1,88	2,031	2,168
Indentación			

Fuente: Autor.

La dureza obtenida se muestra a continuación en la tabla 3. Esta dureza es Brinell tomada con un indentador de 5 mm de diámetro y con una carga de 750 Kg fuerza. Se puede apreciar que el acero 4140 es el más duro seguido del acero 304L y finalizando con el TWIP, confirmando de esta manera lo mostrado en las micrografías donde el acero 4140 está con presencia de martensita revenida por lo que tiene que ser más duro que los demás, seguido así por el 304L que presenta maclas lo que endurece la austenita y finalmente el acero TWIP que tenía granos de austenita gruesos pero sin maclas, es decir que no está endurecido.

4.2 PRUEBAS ELECTROQUÍMICAS

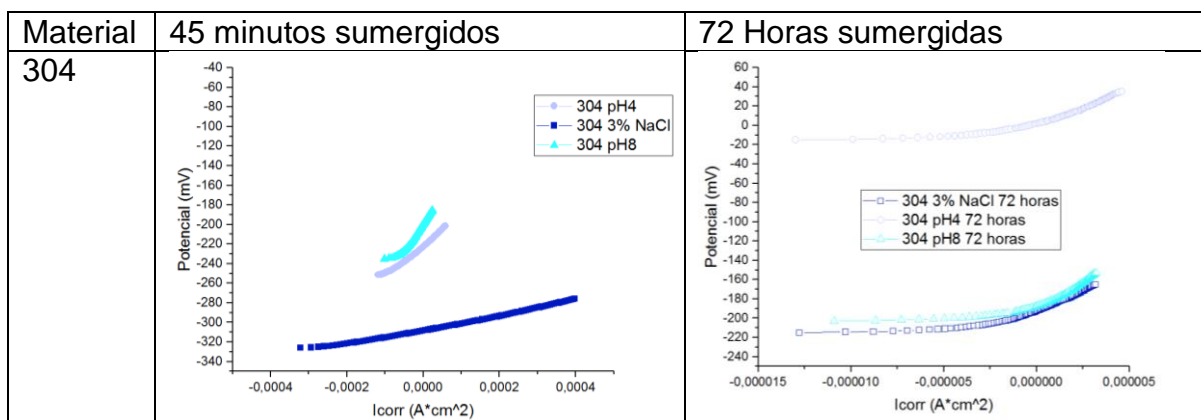
4.2.1 Resistencia a la polarización lineal (LPR). Mediante el uso del software Gamry Analyst, se procedió a sacar la resistencia a la polarización lineal y con ella la velocidad de corrosión a través de las betas catódica y anódica halladas en las pruebas de polarización cíclica. Los resultados de velocidad de corrosión se presentan en la tabla 4 y las gráficas se presentan en la tabla 5.

Tabla 4. Velocidades de corrosión en mpy.

304	NaCl	pH4	pH8
45 minutos sumergidos.	1,4	0,3681	0,1449
72H	0,01138	0,03412	0,008250
4140	NaCl	pH4	pH8
45 minutos sumergidos.	6,546	0,533	0,2753
72H	19,54	2,313	4,589
TWIP	NaCl	pH4	pH8
45 minutos sumergidos.	0,2038	0,5473	0,2356
72H	0,02935	0,04423	0,04754

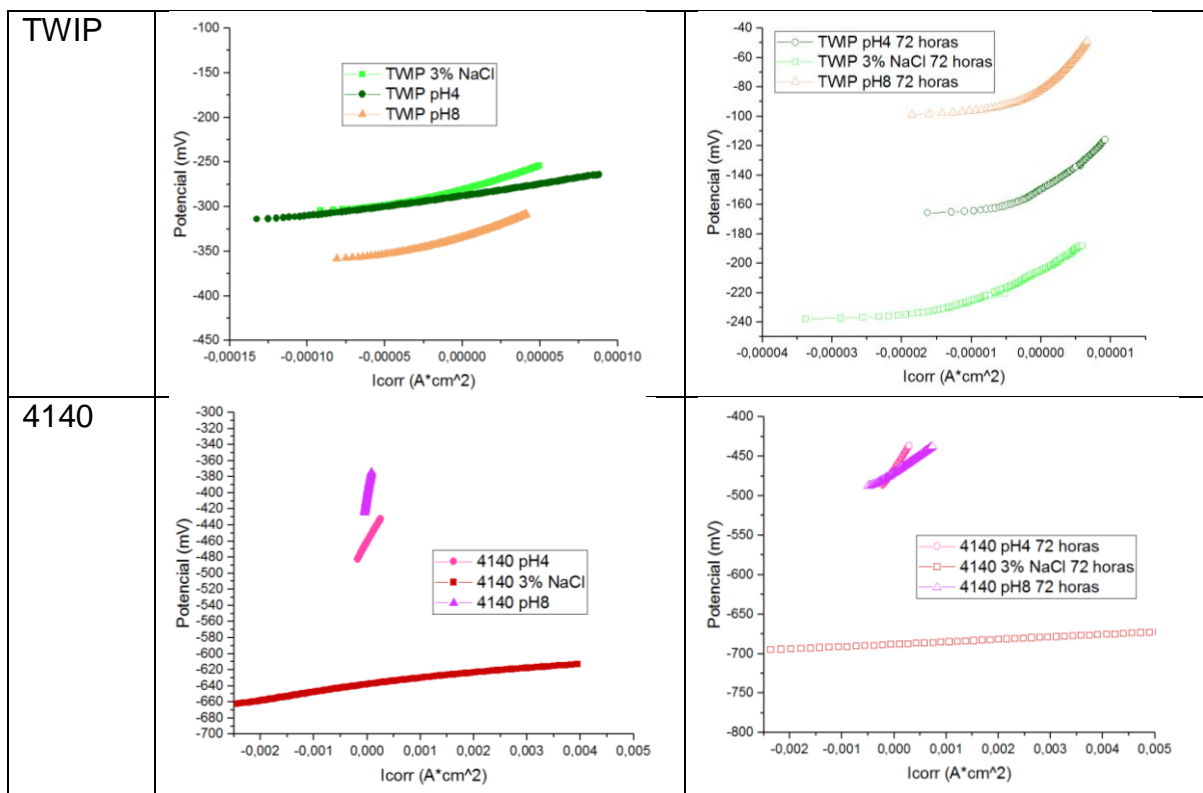
Fuente: Autor.

Tabla 5. Gráficas resistencia a la polarización lineal LPR.



Fuente: Autor.

Tabla 5. (Continuación).



Fuente: Autor.

La resistencia a la polarización propiamente dicha se muestra en la tabla 6.

Tabla 6. Resistencia a la Polarización Lineal LPR (ohm.cm²).

304	3% NaCl	pH4	pH8
45 minutos sumergidos	1,43E+04	6,76E+04	1,24E+05
72 horas sumergidas	1,46E+06	1,01E+06	1,62E+06
4140	3% NaCl	pH4	pH8
45 minutos sumergidos	1,93E+03	2,34E+04	8,37E+04
72 horas sumergidas	5,90E+02	2,01E+04	8,62E+03
TWIP	3% NaCl	pH4	pH8
45 minutos sumergidos	9,25E+04	5,08E+04	9,92E+04
72 horas sumergidas	4,81E+05	5,67E+05	6,89E+05

Fuente: Autor.

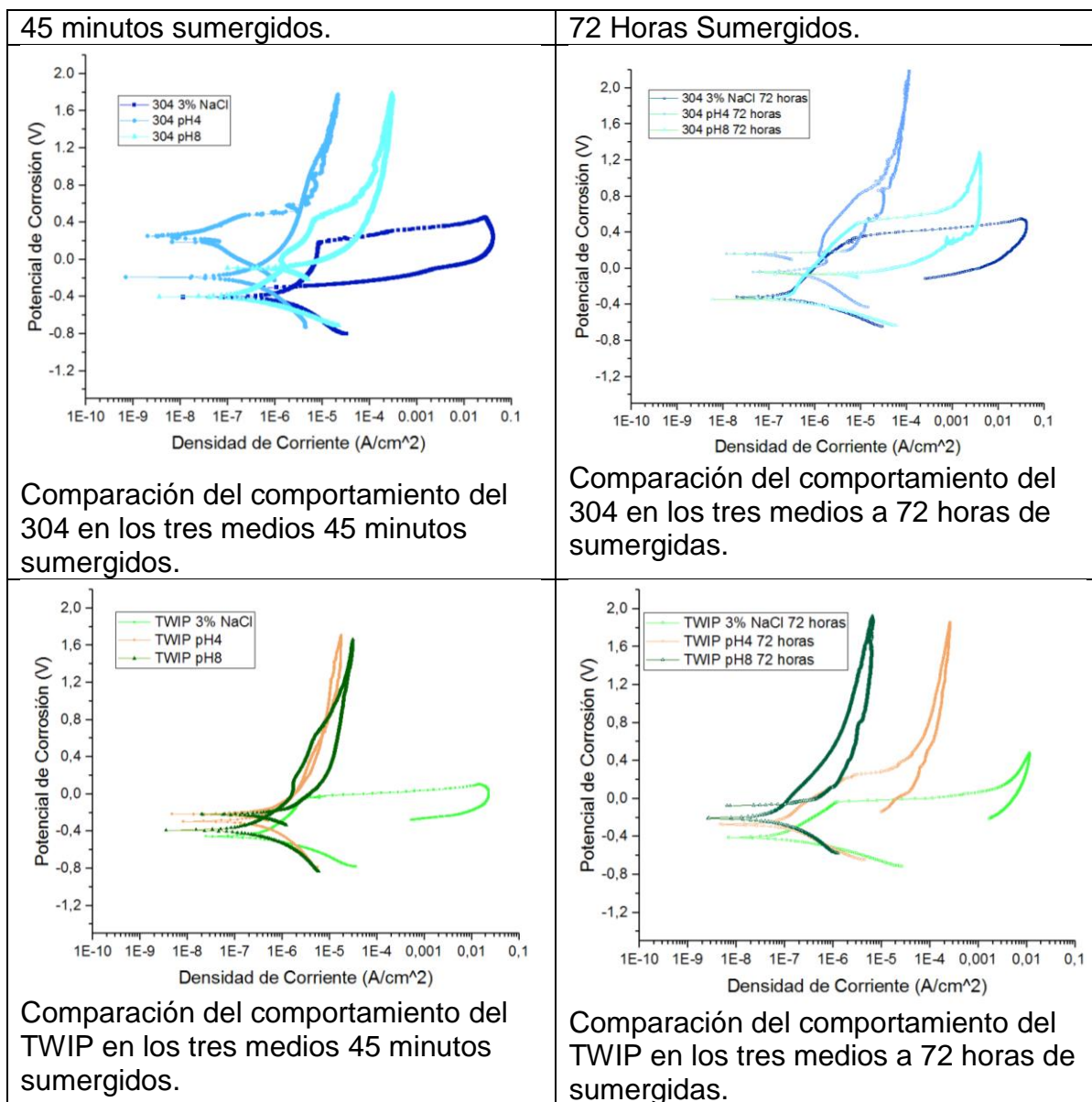
Al ver los resultados de la velocidad de corrosión de la tabla 4, se puede ver que entre los materiales estudiados, el que presenta una velocidad de corrosión menor en 3% de NaCl recién sumergido es el TWIP, en cambio al estar 72 horas inmersos en el medio el 304 es el que presenta una velocidad de corrosión menor; para el pH4 el que presenta la velocidad más baja es el 304 seguido por el 4140 y finalmente el TWIP. Sin embargo la diferencia entre estos dos últimos es muy pequeña, casi que iguales, pero luego de estar expuestos por 72 horas, la velocidad del 304 y el TWIP disminuye significativamente, en cambio para el 4140 aumenta bastante. Para el pH8 también se ve que la velocidad más lenta es la del 304 luego la del TWIP y finalmente el más rápido en corroerse es el 4140, que al contrario que los dos anteriores, al estar sumergido su velocidad de corrosión aumenta en vez de disminuir.

La disminución de velocidad es más significativa en el 304 en medios básicos, es decir 3% NaCl y pH8 ya que aproximadamente tuvo una disminución del 98% y 89% respectivamente, esto se debe a que entre más tiempo pase el acero expuesto al medio, la capa pasiva crece más y relacionándolo con la composición presentada en la Tabla 2 del numeral 4.1.1 se puede relacionar el contenido de níquel con la estabilización o resistencia de la capa pasiva. En el TWIP, la disminución en 3% de NaCl y pH8 fue aproximadamente 75% y 66% respectivamente; en pH4 para el 304 y el TWIP la disminución fue de aproximadamente 83% y 85% respectivamente para cada material, en cambio para el 4140 las velocidades aumentaron aproximadamente 98% para NaCl, 233% en pH4 y 1466% en pH8, si relacionamos estos datos de la tabla 4 y 6, vemos como la velocidad de corrosión es inversamente proporcional a la resistencia a la polarización.

4.2.2 Curvas de polarización cíclica. Estas curvas se muestran en las tablas 7 y 8 comparando para cada material su comportamiento dentro de los medios respectivos antes y después de sumergirlas 72 horas, así como la comparación de los materiales en el mismo medio.

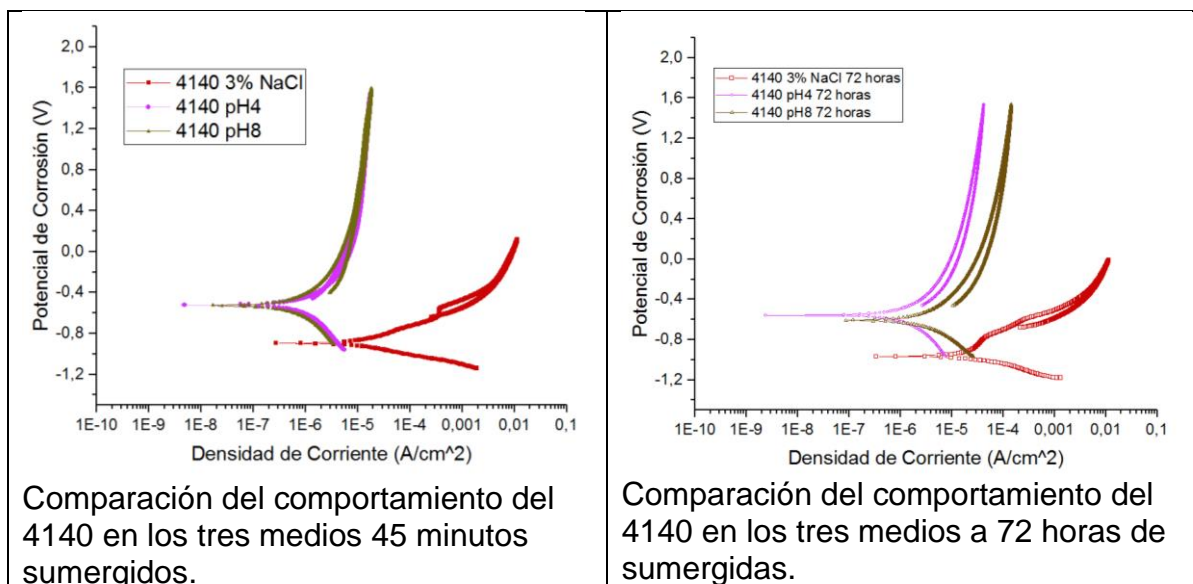
En las gráficas se presentan cortes en la curva anódica para el acero 304 y TWIP en diferentes medios, en algunos casos como el TWIP en NaCl no se presentó el corte que indica repasivación.

Tabla 7. Curvas de polarización cíclica 304L, TWIP y 4140.



Fuente: Autor.

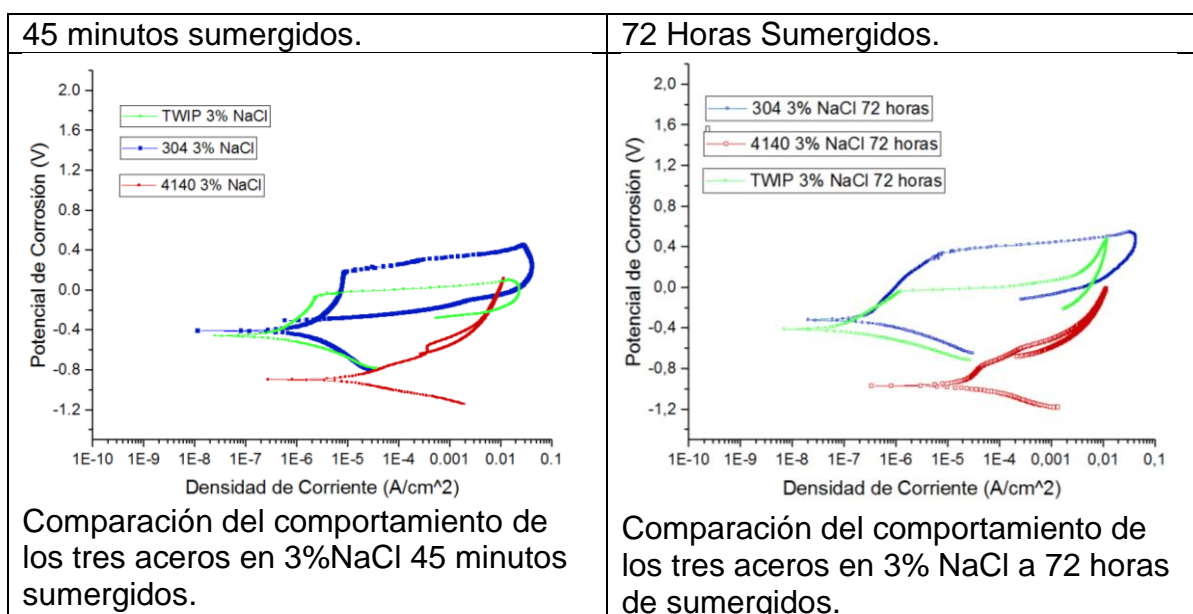
Tabla 7 (continuación)



Fuente: Autor.

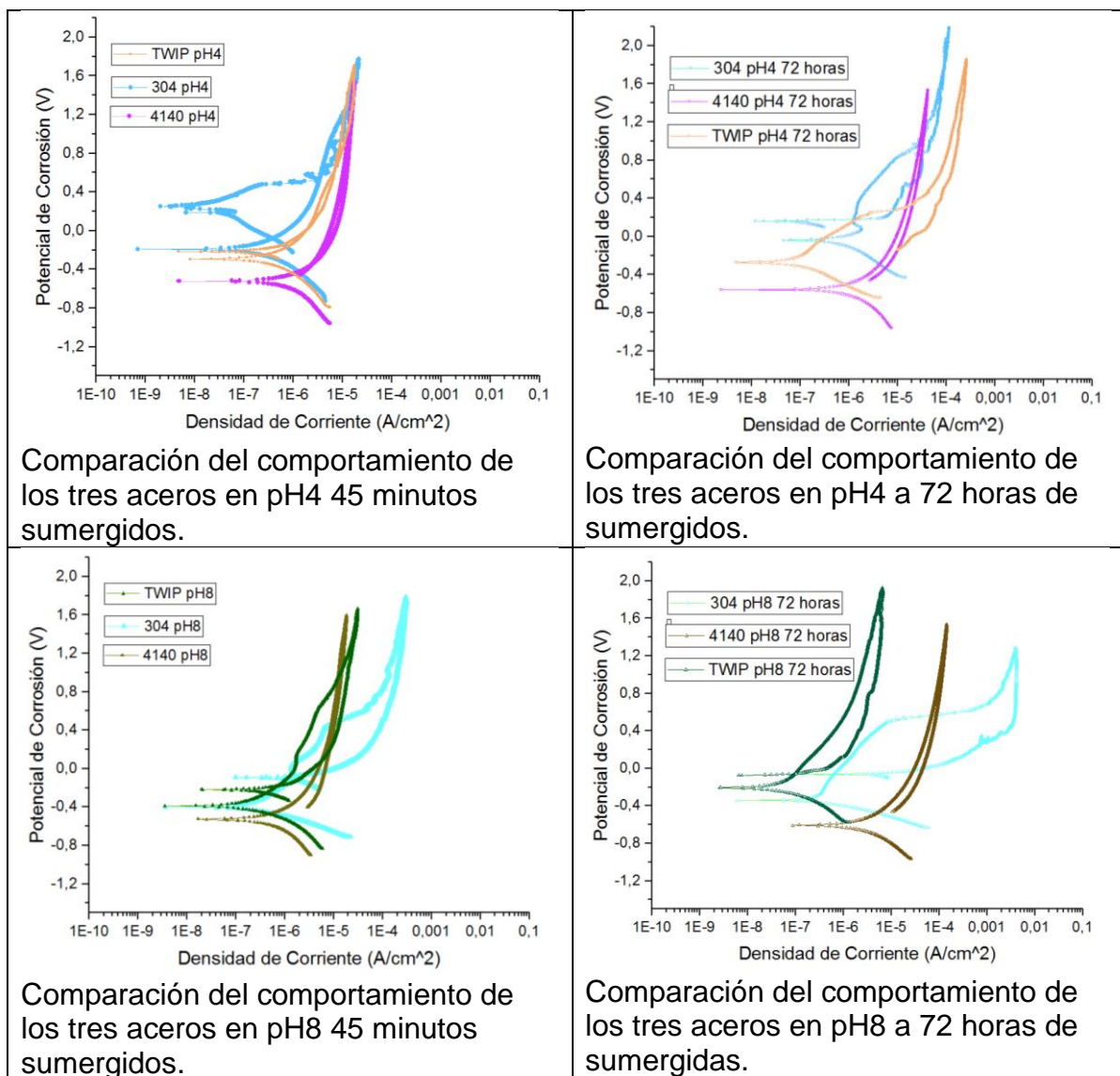
En la tabla 7 se presentó una comparación entre el material expuesto a los medios durante 45 minutos frente las curvas correspondientes al material expuesto después de 72 horas. En la tabla 8 se presenta la comparación entre los diferentes tiempos de exposición de los materiales en un mismo medio.

Tabla 8. Curvas de polarización cíclica comparando en los medios pH4, pH8 y 3% NaCl.



Fuente: Autor.

Tabla 8. (Continuación)



Fuente: Autor.

De acuerdo a las gráficas mostradas en la tabla 7 y 8 se pueden obtener los valores consignados en la tabla 9, 10 y 11 indicando los potenciales de picado y repasivación para cada material. Algunos materiales no presentan el fenómeno de repasivación o no tienen picado como el 4140.

Tabla 9.Potencial de picado y repasivación en el acero AISI 304L.

304	45 minutos sumergidos.		72h		Delta a 0 horas	Delta a 72 horas
	Potencial de Picado (mV)	Potencial de Repasivación (mV)	Potencial de Picado (mV)	Potencial de Repasivación (mV)		
pH4	967,6	588	729,3	87,25	379,6	642,05
pH8	409,2	-78	391,8	-137,9	487,2	529,7
NaCl	188,5	-291,3	179,5	No presenta	479,8	0

Fuente: Autor.

Tabla 10.Potencial de picado y repasivación en el acero 4140.

4140	45 minutos sumergidos.		72h		Delta a 0 horas	Delta a 72 horas
	Potencial de Picado (mV)	Potencial de Repasivación (mV)	Potencial de Picado (mV)	Potencial de Repasivación (mV)		
pH4	No presenta	No presenta	No presenta	No presenta	0	0
pH8	No presenta	No presenta	No presenta	No presenta	0	0
NaCl	-568,4	-625,11	No presenta	No presenta	56,71	0

Fuente: Autor.

Tabla 11.Potencial de picado y repasivación en el acero TWIP.

TWIP	45 minutos sumergidos.		72h		Delta a 0 horas	Delta a 72 horas
	Potencial de Picado (mV)	Potencial de Repasivación (mV)	Potencial de Picado (mV)	Potencial de Repasivación (mV)		
pH4	375,7	10,84	218,6	No presenta	364,86	0
pH8	556,2	-180,8	1225	-56,56	737	1281,56
NaCl	-74,22	No presenta	-38,08	No presenta	0	0

Fuente: Autor.

Al analizar los valores consignados en las tablas 9,10 y 11, se puede decir que en la solución a pH4, la repasivación se da en los aceros 304 y TWIP a 45 minutos de sumergidos, a 72 horas de tiempo de inmersión sólo el acero 304L presenta repasivación, el acero TWIP no la presenta. El acero 4140, no presenta ningún fenómeno de repasivación en el pH4, lo que indica que probablemente sufra de corrosión general en toda la superficie.

Respecto al comportamiento de los materiales en solución a pH8, se puede decir que los aceros 304 y TWIP presentan el fenómeno de picado y repasivación tanto para las muestras inmersas por 45 minutos como para las de 72 horas sumergidas, fenómenos que no se presentan en el 4140 al igual que en el pH4.

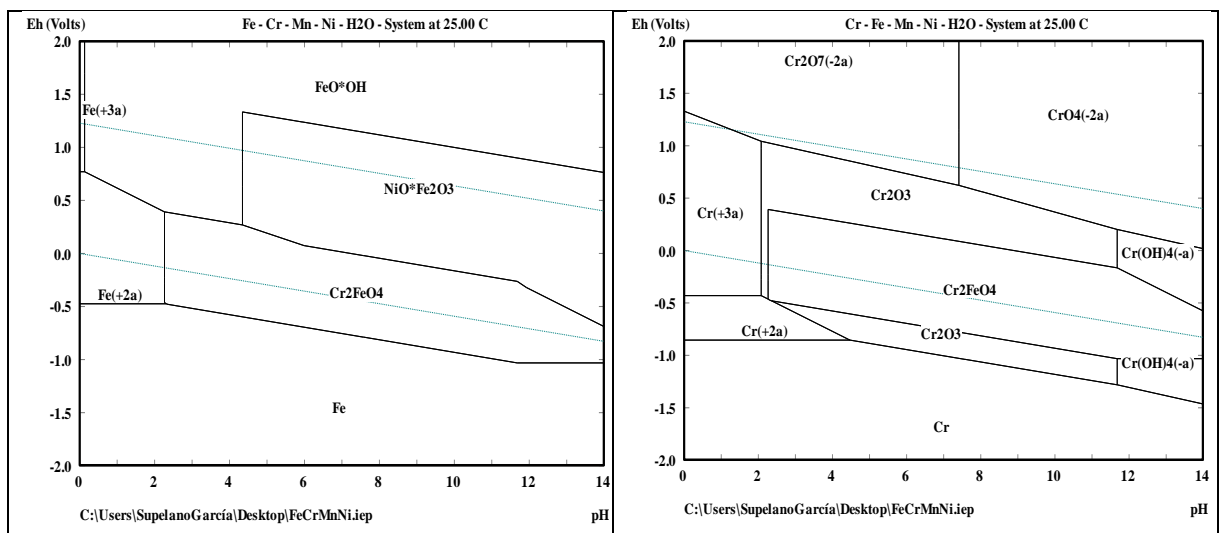
Por el comportamiento de los materiales observado en las gráficas mostradas en las tablas 7 y 8; y los datos consignados en las tablas 9,10 y 11, el medio más agresivo para los tres aceros resulta ser la solución de 3% de NaCl. Se muestra que para los materiales a 45 minutos sumergidos, los aceros 304 y 4140 presentan el fenómeno de repasivación que no se presenta en el TWIP, pero para las tres muestras, ninguna repasiva luego de estar 72 horas sumergidas en el medio. Además, aquí el acero 4140 mostro un pequeño comportamiento de pasivación y repasivación que no mostró en los anteriores medios, posiblemente el poco contenido de cromo reacciona mostrando este pequeño cambio al ser el medio más agresivo forzando a la gráfica a mostrar un pequeño intervalo de densidad de corriente constante a una variación de potencial. Sin embargo, al no contener más de este elemento, la corrosión vuelve a generalizarse luego de consumir todo el cromo en un punto de la superficie que no alcanza a formar una capa pasiva en toda la muestra expuesta.

En cuanto al analizar la diferencia entre el potencial de picado y repasivación se puede decir que en el acero 304, sin inmersión el mejor comportamiento se presenta en el medio ácido de pH4, seguido por el comportamiento en 3% de NaCl y finalmente a pH8, ya que entre más pequeña la diferencia, indica que el material se repasiva más rápidamente y es menos susceptible a seguirse picando; siguiendo esta misma idea, en el acero TWIP el mejor comportamiento 45 minutos sumergidas es en pH4, seguido del pH8 y finalmente 3%NaCl en cuyo caso no presenta repasivación. En el acero 4140, solo se repasiva en el medio salino pero es una pasivación que no es efectiva ya que al ver la gráfica de la tabla 7, la corrosión es más generalizada porque sus potenciales están más abajo que los otros materiales y la forma de sus curvas indican que sufre de corrosión durante casi toda la prueba.

Al ver la diferencia del potencial de picado y repasivación en los materiales luego de estar 72 horas sumergidas en los medios, el acero 304 tiene un mejor comportamiento en el pH8 que en el pH4, y en el medio salino no presenta repasivación; en el acero TWIP solo se presenta un buen comportamiento en el pH8 y su diferencia entre potenciales es mucho más que en el acero 304 teniendo así un peor desempeño que el 304 ya que una gran diferencia significa que tardara en repasivarse mientras se sigue picando. En lo referente al 4140 solo se corroe y no se pasiva en ningún medio, pero al ver la curva de este material en NaCl mostrada en la tabla 7, se ve variaciones que posiblemente se deban a que en un medio tan agresivo, los elementos minoritarios como cromo y manganeso reaccionen rápidamente y generen esas variaciones.

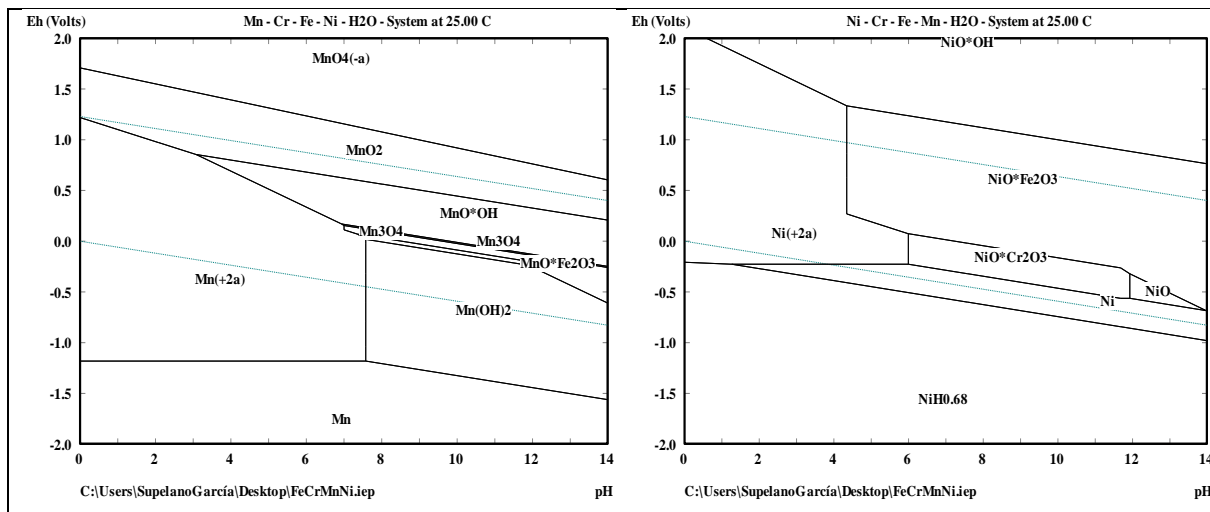
Al comparar los potenciales consignados en las tablas 9 y 11, para el pH4, el material que presenta mayor potencial de picado es el 304 siendo así más resistente al picado que el TWIP en este medio. Ocurre lo inverso en el pH8, el TWIP tiene un potencial de picado mayor que el 304 siendo así más resistente que este último. Para las muestras sometidas a la solución salina de 3% de NaCl, los potenciales son mayores en el 304 que en el TWIP, estas tendencias se ven también en las muestras luego de 72 horas de inmersión; sin embargo al comparar entre el mismo material los potenciales a 45 minutos de inmersión y luego de 72 horas de sumergidos, los potenciales en los tres medios para el acero 304 disminuyen, en cambio para el TWIP solo en pH4 disminuye, en pH8 y Salmuera aumenta este potencial, lo que quiere decir que se vuelve menos susceptible al picado con el tiempo mientras que es lo inverso con el 304.

Tabla 12. Diagramas de equilibrio para Fe, Cr, Ni, Mn.



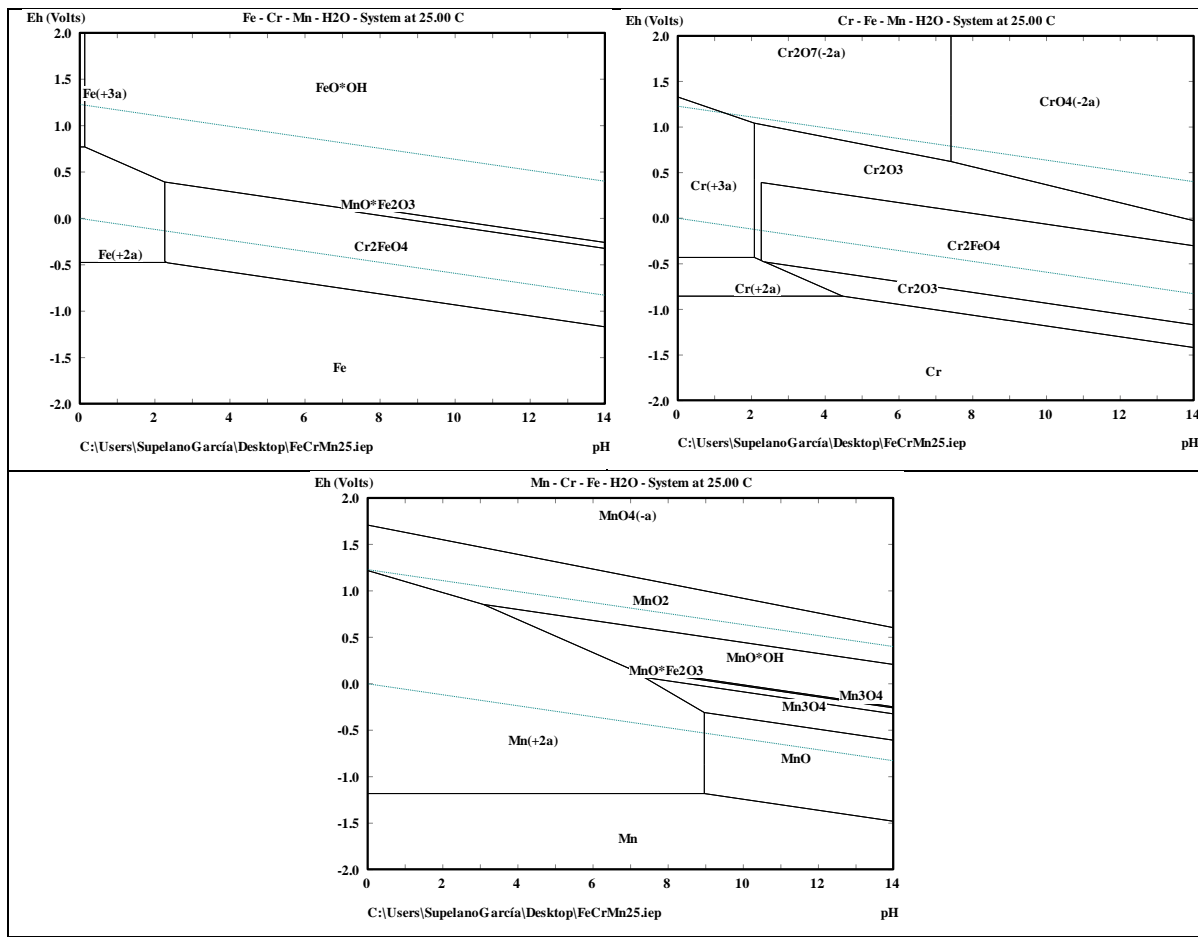
Fuente: Autor.

Tabla 12. (Continuación)



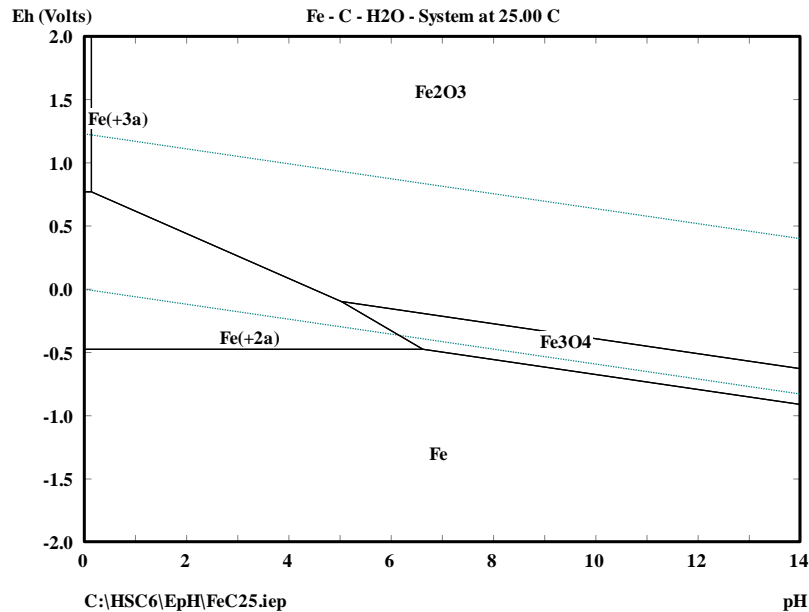
Fuente: Autor.

Tabla 13. Diagramas de equilibrio para Fe, Cr, Mn.



Fuente: Autor.

Figura 24. Diagrama de equilibrio Eh vs pH del sistema Fe-C-H₂O.



Fuente: Autor.

Los diagramas de equilibrio E vs pH mostrados en las tablas 12 y 13 nos permiten relacionar la tendencia de picado que presentan los aceros 304 y TWIP, en este caso para la tabla 12 tenemos los diagramas correspondientes a lo que se espera del acero 304, relacionándolo con los potenciales de picado de la tabla 9, aparentemente la resistencia que obtiene ante las soluciones de pH4 y pH8 se debe al cromo, ya que los potenciales obtenidos en los ensayos en los materiales a 45 minutos de inmersión están cercanos a los límites de las zonas de equilibrio de Cr₂O₃ a el respectivo pH.

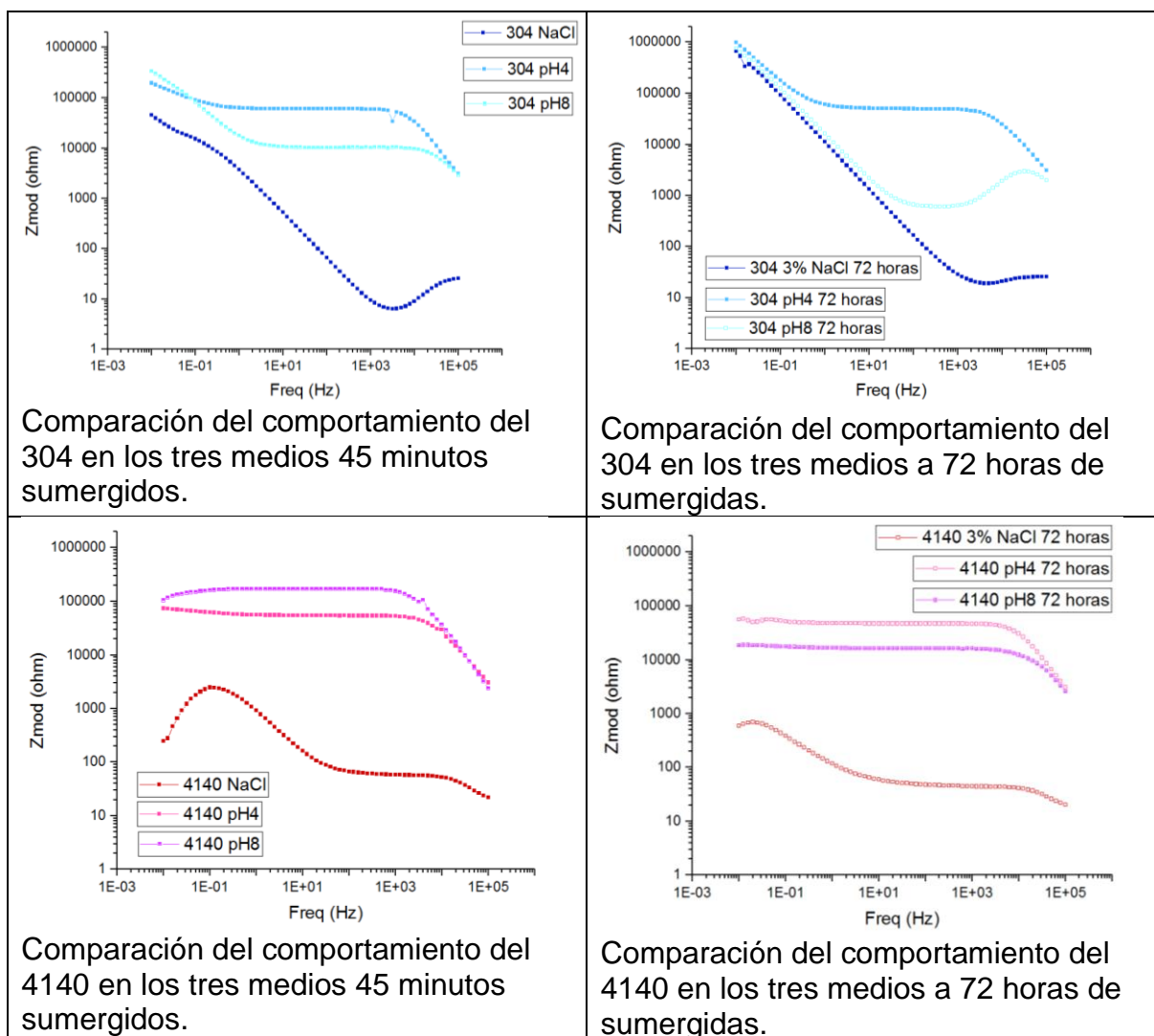
En la tabla 13 se muestra los diagramas de equilibrio de los elementos que posiblemente intervienen en la pasivación del acero TWIP, a diferencia del 304, no presenta níquel lo que relacionándolo con la tendencia de repasivación sugiere que este elemento propicia el fenómeno de rapasivación. Adicionalmente se puede decir que los potenciales más altos en pH8 se deben a que no hay níquel en este material y que por ende no forma el compuesto de níquel que si está presente en el 304 lo que sugiere que este elemento reduce la efectividad de la capa pasiva frente a medios de pH básicos.

Finalmente la figura 24 se observa que para el pH4 alcanza a aparecer una zona de Fe⁺² que se puede traducir como hierro que se disuelve en la solución, mientras que para el pH8 vemos predominancia de hematita Fe₂O₃ y de magnetita Fe₃O₄ lo que indica que el acero sufre corrosión sin efecto de pasivación al carecer de estos elementos.

4.2.3 Espectroscopia de Impedancias Electroquímicas EIS.

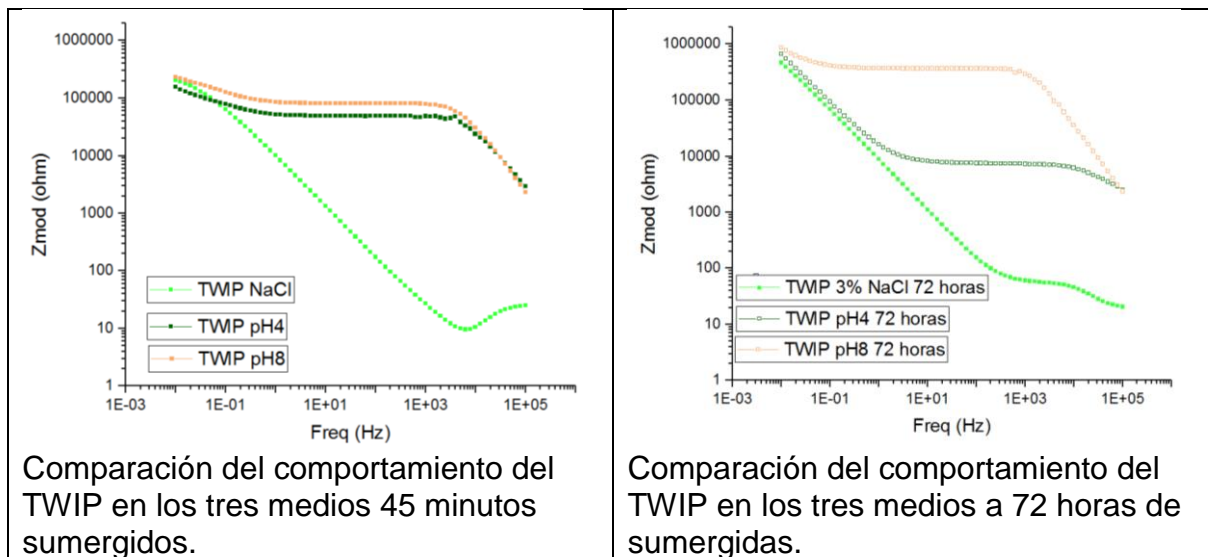
4.2.3.1 Diagramas de Bode. Los diagramas de bode mostrados a continuación en la tabla 14 muestran la impedancia de los materiales a las frecuencias establecidas para la prueba desde 0.01 Hz hasta 100000 Hz comparando entre el mismo material en diferentes medios 45 minutos sumergidos y luego de 72 horas de sumergidos.

Tabla 14. Diagramas de Bode Z vs Frecuencia.



Fuente: Autor.

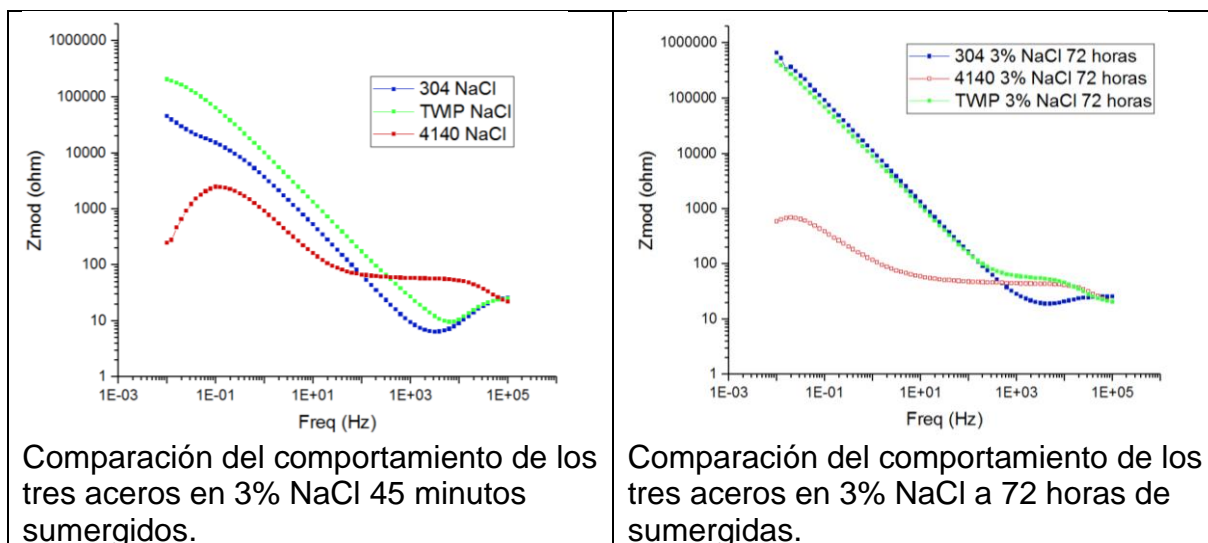
Tabla 14. (Continuación)



Fuente: Autor.

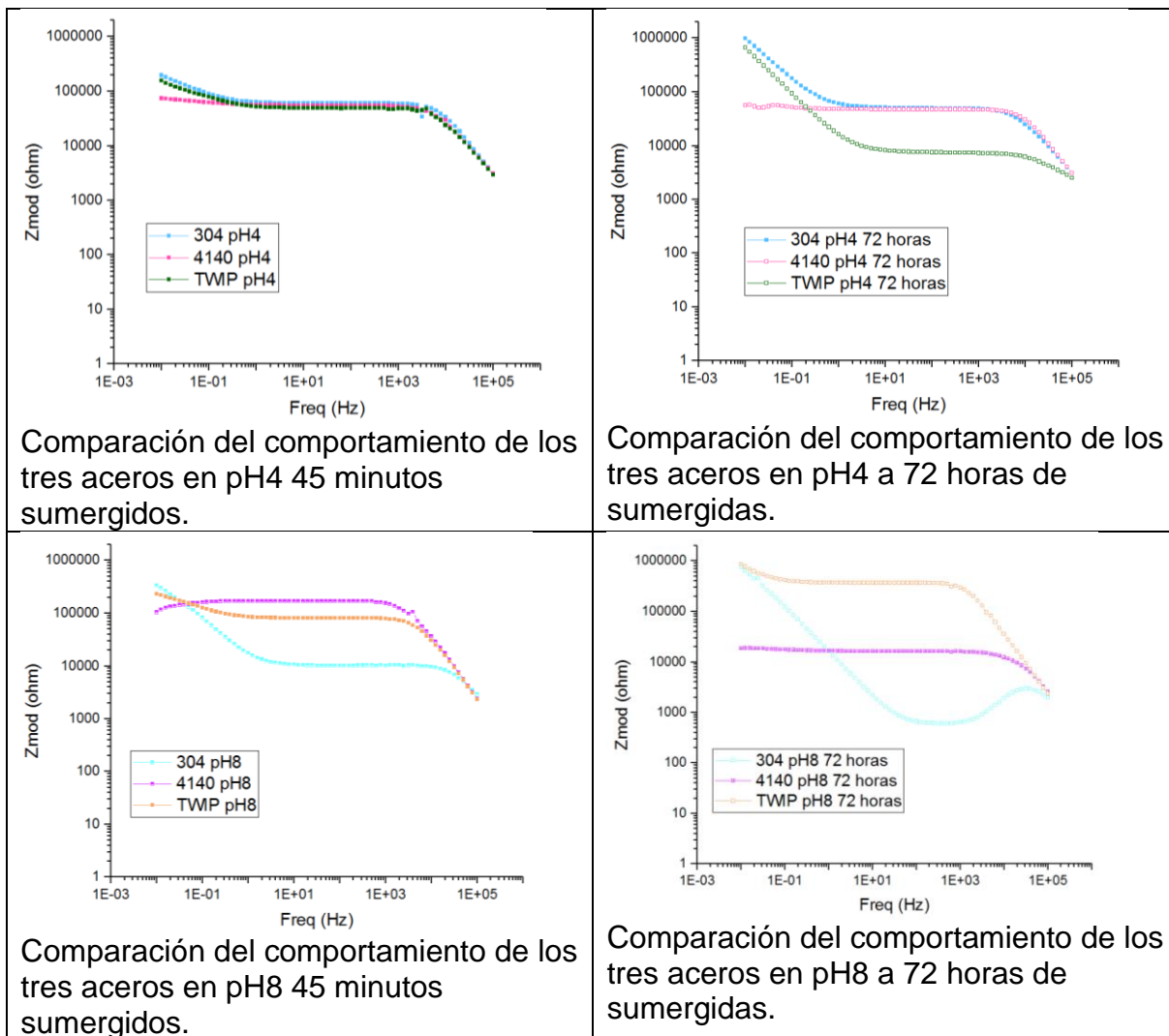
A continuación en la tabla 15 se muestra la comparación de los diagramas para observar cómo se comportan los distintos materiales en cada solución planteada.

Tabla 15. Diagramas de Bode para cada solución.



Fuente: Autor.

Tabla 15. (Continuación)



Fuente: Autor.

De las gráficas mostradas en la tabla 14 podemos obtener el valor máximo de impedancia para cada material en cada solución probada, esto se muestra en la tabla 16.

Tabla 16. Impedancias máximas obtenidas para los aceros 304, 4140 y tWIP.

Material	NaCl	NaCl 72 horas	pH4	pH4 72 horas	pH8	pH8 72 horas
304	45020 ohm (0.01 Hz)	665800 ohm (0.01 Hz)	196200 ohm (0.01 HZ)	996600 ohm (0.01 Hz)	333200 ohm (0.01 Hz)	759700 ohm (0.01 Hz)
4140	2475 ohm (0.0999 Hz)	685,4 ohm (0,019H z)	73690 ohm (0.01 HZ)	56950 ohm (0.0126 Hz)	169800 ohm (199.5H Z)	18780 ohm (0.0126 Hz)
TWIP	205700 ohm (0.01 hZ)	466600 ohm (0.01 Hz)	155300 ohm (0.01 HZ)	664300 ohm (0.01 Hz)	232000 ohm (0.01 Hz)	874500 ohm (0.01 Hz)

Fuente: Autor.

Analizando las gráficas presentadas en la tabla 14, se puede describir posibles comportamientos presentes en los materiales, empezando por el 304 con poco tiempo sumergido en las soluciones, se observa como en pH4 y pH8, la impedancia es más alta a bajas frecuencias y luego se hace constante a frecuencias medias y a altas frecuencias decaen nuevamente, si se comparan con los datos presentados en la tabla 16, se ve como la impedancia en pH8 es más alta que en pH4 a la frecuencia más baja que es 0.01 Hz, lo que se puede interpretar como mayor resistencia del acero al pH8, sin embargo luego la impedancia decae más en pH8 que en pH4 siendo más resistente el acero en pH4, este comportamiento se puede explicar al ver los datos presentados en el numeral 4.2.2 en la tabla 9 donde al ver los potenciales de picado, este es más bajo en pH8 y más alto en pH4, y si comparamos con la velocidad corrosión hallada en el numeral 4.2.1 registrada en la tabla 4, la velocidad de corrosión es más alta en pH4 que en pH8 lo que puede significar que en un principio la capa pasiva del acero es formada más rápidamente en pH4 y luego se hace más estable.

Luego al analizar los valores de las muestras sumergidas por 72 horas se presenta que al contrario de las muestras 45 minutos sumergidos, la impedancia de la muestra de pH4 es más alta que la de pH8 y el comportamiento es diferente, ya que en pH8 se presenta una impedancia constante respecto a la frecuencia pero en un intervalo más pequeño comparado con la muestra a 45 minutos sumergidos y además a altas frecuencias se percibe un aumento. Al observar las tablas 6 y 9 de los numerales 4.2.1 y 4.2.2 los datos nos muestran que en pH8 a

72 horas de exposición la velocidad de corrosión es mucho menor que en pH4 pero la tendencia a ser más resistente al picado en pH4 se mantiene lo que se puede explicar si la capa pasiva se formara más rápidamente y más gruesa en pH8 pero más susceptible al picado o menos estable con el tiempo de inmersión.

En cambio, al ver el comportamiento del 304 en NaCl, se ve un comportamiento similar para las muestras 45 minutos sumergidos y la que lleva 72 horas en el medio, sin embargo se aprecia un aumento de la impedancia en la muestra a 72 horas, se observa un descenso de la misma conforme aumenta la frecuencia hasta cierto punto, lo que confirma que el medio es altamente corrosivo y el material no puede resistir la presencia de los cloruros ni obtener una capa pasiva estable para protegerse del medio.

Para el caso del acero 4140, se observa que su impedancia es notablemente baja y casi constante para los pH8 y pH4 pero su velocidad de corrosión es alta, esto puede significar que se genera una capa de óxido que crece constantemente consumiendo el metal base, este fenómeno se observa también en las muestras sumergidas durante 72 horas, pero con impedancias más bajas lo que se relaciona con las velocidades de corrosión registradas en la tabla 4 del numeral 4.2.1, es decir, el descenso de la impedancia aumenta la velocidad de corrosión en el material, y el óxido que genera no protege al material.

Nuevamente el medio más agresivo es el NaCl, la impedancia es bastante baja pero en la muestra 45 minutos sumergidos se aprecia un aumento de la impedancia alcanzando su tope a una frecuencia de 0.0999 HZ, que relacionándolo con la gráfica mostrada en la tabla 7 del numeral 4.2.2, se deba posiblemente al intento de pasivación que se observa de este material en el medio correspondiente pero que no genera una capa estable que pueda proteger al material. Un comportamiento similar pero con potenciales más bajos se presenta en la muestra expuesta al medio por 72 horas y a frecuencias más bajas, en este caso la mayor impedancia se logra a la frecuencia de 0.019 Hz confirmando que entre más tiempo permanezca el material en el medio, su velocidad de corrosión aumentara también.

Finalmente con el TWIP se presenta una tendencia similar a la presentada en el acero 304, es decir, a pH4 y pH8, las impedancias en las muestras 45 minutos sumergidos son más altas en pH8 que en pH4 a bajas frecuencias, solo que al estabilizarse la impedancia, esta permanece más alta en pH8 que en pH4, relacionándolos con la tabla 11 del numeral 4.2.2, corresponde a una mejor resistencia al picado del material frente a un medio de pH8 que frente a un medio pH4; relacionando los datos con la tabla 4 del numeral 4.2.1, se aprecia que la velocidad de corrosión es menor en pH8 que en pH4 que correspondería a las impedancias más altas registradas.

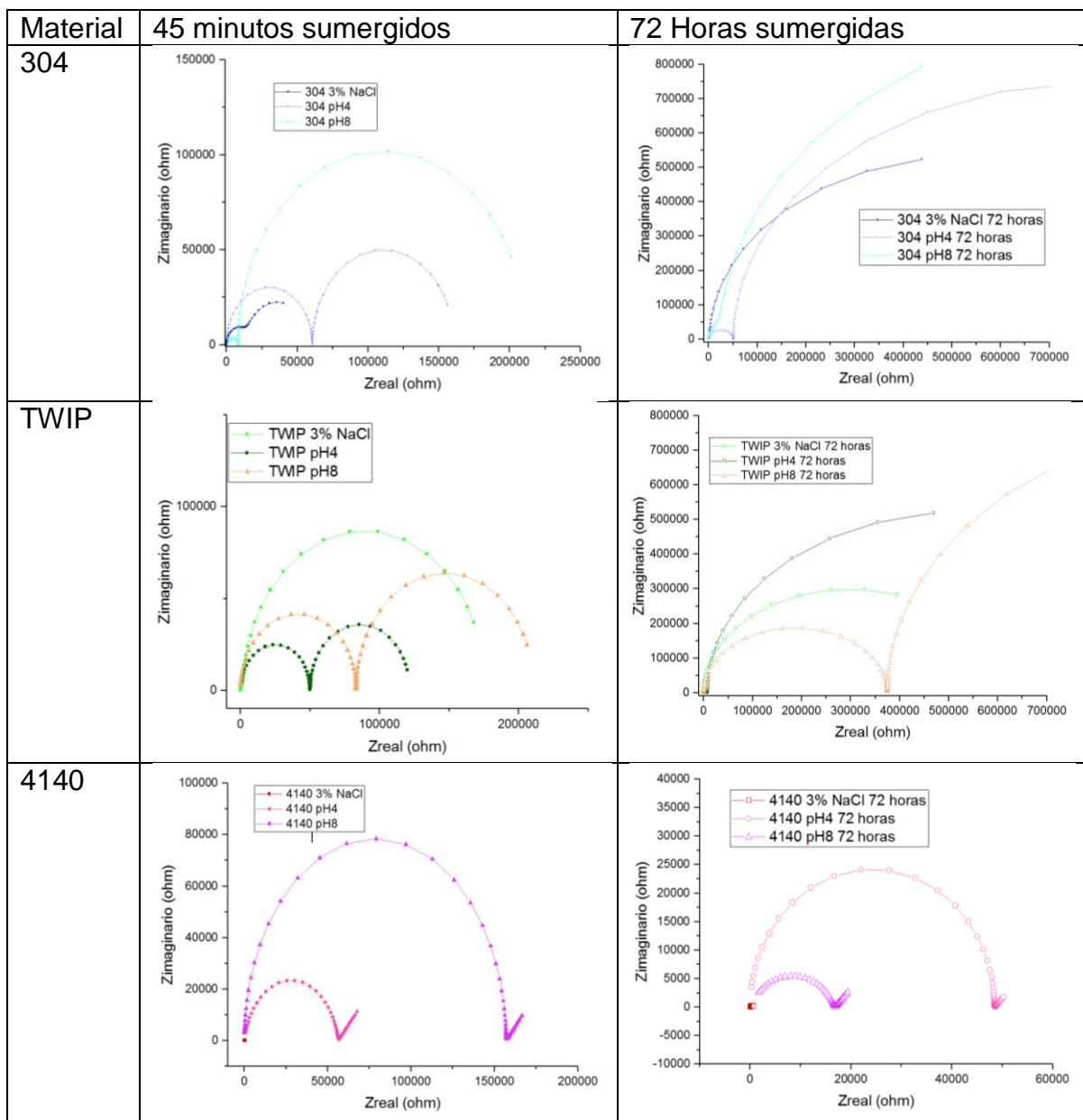
Para el comportamiento del TWIP a 72 horas de exposición en el medio, el comportamiento es el mismo que sin haber sido expuestas, solo que la diferencia de impedancias es más notable entre el comportamiento en pH8 y pH4, además estas aumentaron respecto a las muestras 45 minutos sumergidos, comparando con los resultados de la tabla 11 del numeral 4.2.2, se ve que si aumenta la impedancia, también lo hace la resistencia al picado; en cuanto a la velocidad de corrosión registrada en la tabla 4 del numeral 4.2.1, la diferencia no es mucha, sin embargo la velocidad registrada es más alta en pH8 que en pH4 lo que puede indicar que la capa pasiva crece más rápido en el medio de pH8 pero se hace más estable y resistente que en pH4, lo cual explicaría la velocidad de corrosión más alta en pH8 a 72 horas. Finalmente para el acero TWIP, el medio más agresivo es también el de 3% de NaCl, donde las impedancias aumentan tras estar sumergido más tiempo en el medio y donde las velocidades de corrosión registradas en la tabla 4 corresponden a una disminución de esta.

Al comparar el desempeño del TWIP con el del 304, en NaCl, sin estar expuesto el mejor es el TWIP, ya que presenta impedancias más altas, pero luego de estar expuesto se revierte la situación y el 304 es más resistente; sin embargo es más susceptible al picado la capa pasiva generada por el TWIP que la capa pasiva que genera el 304 además de que si observamos la gráfica de la tabla 15 notamos que a 72 horas tienen un comportamiento a baja frecuencia idénticos lo que supondría un mecanismo de corrosión igual para ambos casos pero con el TWIP siendo más vulnerable como ya se mencionó.

Al comparar en pH4 el 304 es más resistente que el TWIP tanto la muestra 45 minutos sumergidos como la expuesta y para el pH8 el 304 tiene impedancias más bajas pero la velocidad de corrosión registrada en la tabla 4 del numeral 4.2.1 es menor, posiblemente se deba a que el 304 forme más rápidamente una capa pasiva pero sea más susceptible al picado y menos estable que la capa formada por el TWIP. El 4140 presenta corrosión generalizada y progresiva conforme transcurre el tiempo de exposición, en el caso del NaCl que presenta una leve pasivación, esta no es suficiente para proteger el material por mucho tiempo y se rompe totalmente sin impedir que la corrosión progrese por toda la superficie.

4.2.3.2 Diagramas de Nyquist.

Tabla 17. Diagramas de Nyquist.



Fuente: Autor.

En la tabla 17 se muestran los diagramas de Nyquist respectivos a cada material para los diferentes medios realizados mediante un autoajuste realizado en el programa Gamry Echem Analyst usando los circuitos equivalentes mostrados en la tabla 18 de la cual se extraen los datos consignados en las tablas 19 y 20, estos

serán usados más adelante para relacionar con las superficies corroídas. Adicionalmente se puede apreciar la gran diferencia de magnitudes que se presentan entre los diferentes materiales debido a la escala que se maneja, por ejemplo para mostrar el diagrama del acero 304 luego de 72 horas, usamos una escala en el eje X y Y de 700000 ohm y 800000 ohm respectivamente, mientras que para el mismo tiempo de inmersión con el acero 4140 usamos una escala 60000 y 40000 ohm para el eje X y Y respectivamente.

Tabla 18. Circuitos equivalentes para el 4140,304 y TWIP.

Circuito equivalente con un elemento de fase constante y difusión usado para el comportamiento del 4140	Circuito equivalente con resistencia de poro y capacitancia usado para el comportamiento del acero 304 y TWIP

Fuente: Autor

Tabla 19. Datos obtenidos del circuito equivalente.

Material	304					
Medio	3% NaCl		pH4		pH8	
Exposición	45 minutos	72 horas	45 minutos	72 horas	45 minutos	72 horas
Rpo (ohm)	1,82E+04	1,37E+04	6,08E+04	5,11E+04	7,06E+03	1,23E+05
Cc (F)	3,24E-05	1,05E-05	4,59E-10	5,19E-10	8,52E-10	8,74E-06
Rf (ohm)	4,01E+04	1,05E+06	1,00E+05	1,50E+06	2,04E+05	1,84E+06
Cf (F)	2,99E-04	7,53E-06	3,53E-05	1,11E-05	1,89E-05	7,59E-06
Ru (ohm)	7,577	21,54	1,59E-03	1,13E-03	1,09E+03	707,2
Material	TWIP					
Medio	3% NaCl		pH4		pH8	
Exposición	45 minutos	72 horas	45 minutos	72 horas	45 minutos	72 horas
Rpo (ohm)	7,68E+03	40,66	4,98E+04	5,93E+03	8,32E+04	3,75E+05
Cc (F)	9,73E-06	4,18E-07	5,46E-10	1,25E-09	5,46E-10	4,95E-10
Rf (ohm)	1,68E+05	5,99E+05	7,17E+04	1,05E+06	1,28E+05	1,59E+06
Cf (F)	1,13E-05	1,87E-05	3,58E-05	1,71E-05	2,52E-05	1,86E-05
Ru (ohm)	12,03	21,48	337,7	1,65E+03	8,23E-04	4,29E-04

Fuente: Autor.

Tabla 19. (Continuación)

Material	4140					
Medio	3% NaCl		pH4		pH8	
Exposición	45 minutos	72 horas	45 minutos	72 horas	45 minutos	72 horas
Ru (ohm)	39,17	19,52	2,89E-05	5,30E-01	3,10E-03	1,04E-02
Y0 (S*s^a)	2,36E-04	2,66E-07	2,15E-09	4,53E-10	5,04E-10	1,55E-08
alpha	8,07E-01	1	8,82E-01	1	1	7,39E-01
Wd (S*s^(1/2))	979,2	4,73E-03	2,51E-04	1,57E-03	2,88E-04	1,08E-03
Rp (ohms)	503,1	22,03	5,64E+04	4,85E+04	1,57E+05	1,68E+04

Fuente: Autor.

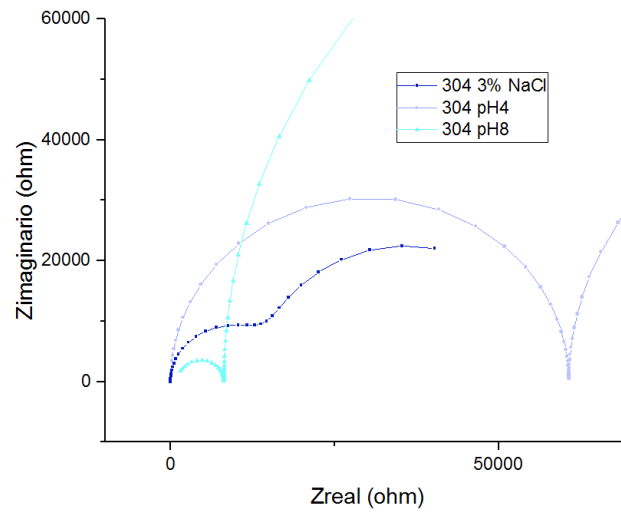
En cuanto a lo que representan cada una de las gráficas, se puede decir que en un principio, se analiza de forma similar a como se analizaron los diagramas de bode, es decir, que entre más amplio o más alto llegue el arco, representa una mayor resistencia a la corrosión del material, por eso, los arcos son más altos en el acero 304 luego de 72 horas de exposición respecto a la gráfica que representa las muestras 45 minutos sumergidos, la misma tendencia se presenta en el TWIP. En cambio, para el 4140 los arcos son más pequeños en las gráficas que representan las muestras sumergidas durante 72 horas respecto a las muestras 45 minutos sumergidas; de esta forma corresponde a las velocidades de corrosión presentadas en la tabla 4 del numeral 4.2.1.

Al observar las gráficas respectivas al 304, vemos como se nota la formación de un semicírculo en pH4 para ambas muestras, sin embargo si se hace un acercamiento a ambas gráficas en su origen, se aprecia la formación de semicírculos en pH8 como se aprecia en las figuras 25 y 26, también hay un intento de tener un semicírculo en el 304 en 3% de NaCl, que no se presenta en la gráfica respectiva a la muestra sumergida por 72 horas, se puede asumir que este fenómeno indica un comportamiento de bicapa³¹, el semicírculo corresponde a la primera etapa de oxidación donde primero se genera la capa de óxido de hierro y la segunda parte de la gráfica que presenta un comportamiento más lineal corresponde a el comportamiento de la capa pasiva en el medio donde el cromo y el níquel se oxidan. Sin embargo para explicar el comportamiento del 304 en NaCl, se podría decir que al ser tan agresivo el medio, se empieza desde un principio a generar una capa pasiva con cromo, níquel y consumiendo a su vez el hierro del

³¹ Basics of Electrochemical Impedance Spectroscopy. Gamry Instruments. PDF. Pag. 12,13.

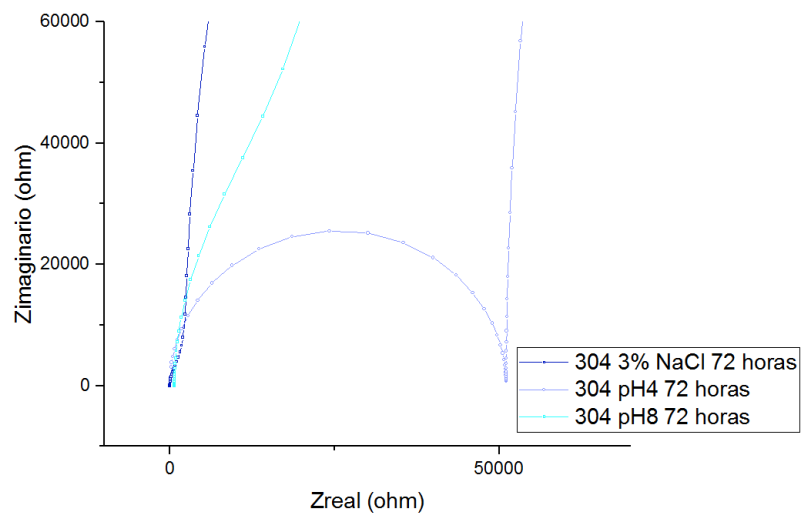
acero, por lo que al ver el comportamiento del material luego de 72 horas explique porqué tiene algunos descensos en la impedancia lo que ocasiona distorsión en la gráfica indicando que la capa pasiva no es homogénea.

Figura 25. Detalle Diagrama de Nyquist 304 sin exposición.



Fuente: Autor.

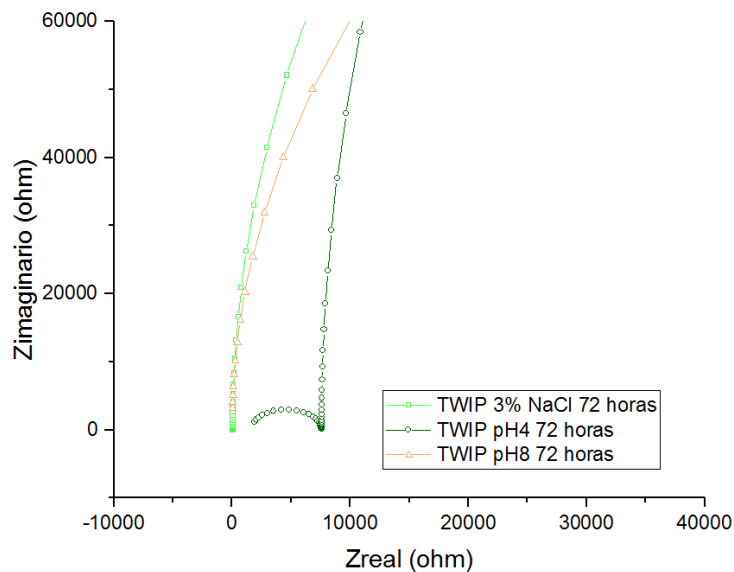
Figura 26. Detalle diagrama de Nyquist 304 72 Horas Sumergidos.



Fuente: Autor.

Al observar el comportamiento del TWIP, en un principio se presenta semicírculos tanto para el pH4 como para el pH8 en las muestras que no han sido sumergidas, además presentan distorsión en pH4 lo que indicaría que la formación del óxido no es homogénea en su superficie, además la parte de la gráfica que sigue después del semicírculo no está tan amplia como la del 304, indicando que la capa pasiva es menos efectiva en el TWIP. Si vemos luego la gráfica correspondiente a las muestras sumergidas por 72 horas, vemos como la impedancia aumenta, ampliando el arco de cada curva, lo que indica una mayor protección por parte de la capa pasiva, si vemos en detalle el origen de la gráfica a 72 horas, apreciamos un pequeño semicírculo que se forma en pH4 como se muestra en la figura 27, indicando que primero tiene una oxidación del hierro leve y luego genera una capa pasiva más protectora y homogénea.

Figura 27. Detalle diagrama de Nyquist TWIP después de 72 Horas de exposición.

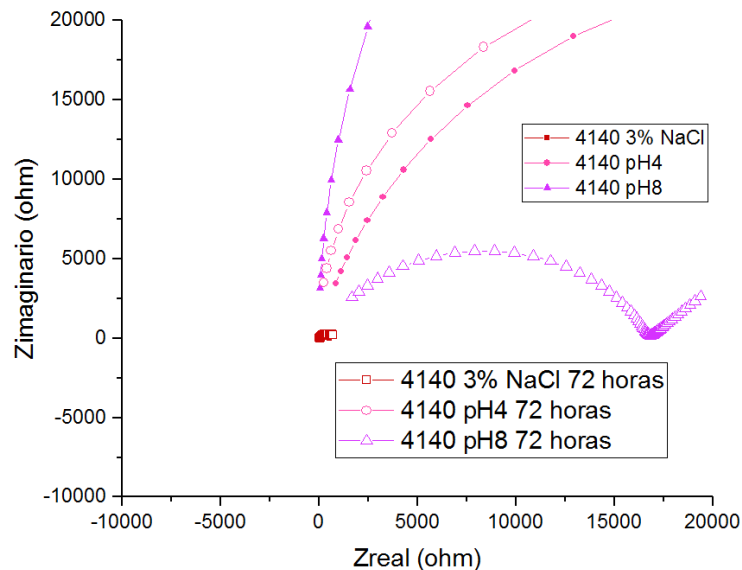


Fuente: Autor.

En cuanto al acero 4140, se presentan los semicírculos en cualquier caso, sin embargo, la parte de la gráfica que continúa es de una impedancia mucho menor que podría asumirse de un recubrimiento que no proteja al material, es decir, que se genera una capa de óxido en el material que no lo protege de la corrosión con el paso del tiempo, si se comparan las gráficas antes y después de 72 horas, se

ve una disminución de los arcos de las muestras sumergidas por 72 horas respecto a las que no han sido expuestas, como se ve en la figura 28. La distorsión presente en las muestras sin exposición indica que se forma una capa de óxido menos uniforme, que con el paso del tiempo se hace más uniforme ya que la distorsión en las gráficas correspondientes a las muestras sumergidas disminuye. Por este comportamiento se puede decir que el contenido de cromo que tiene no es eficiente para la formación de una capa protectora y que en las gráficas se presenta como una leve cola después del semicículo que representa la formación de óxidos en la superficie del material.

Figura 28. Detalle diagrama de Nyquist 4140.



Fuente: Autor.

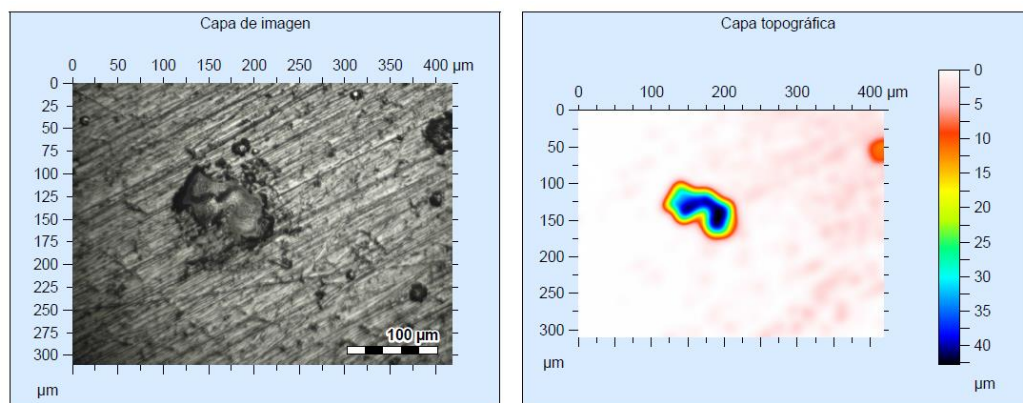
4.3. ANÁLISIS SUPERFICIAL

Luego de someter a pruebas electroquímicas los materiales, se procedió a observar en el microscopio óptico descrito en el numeral 3.1.3 los efectos de las soluciones en las probetas de los materiales probados, se presentara la profundidad de picado y en caso de que no se haya podido medir debido a que la profundidad era tan poca que supera la sensibilidad del equipo, solo se presentarán micrografías de la superficie.

4.3.1 Superficie en el 304.

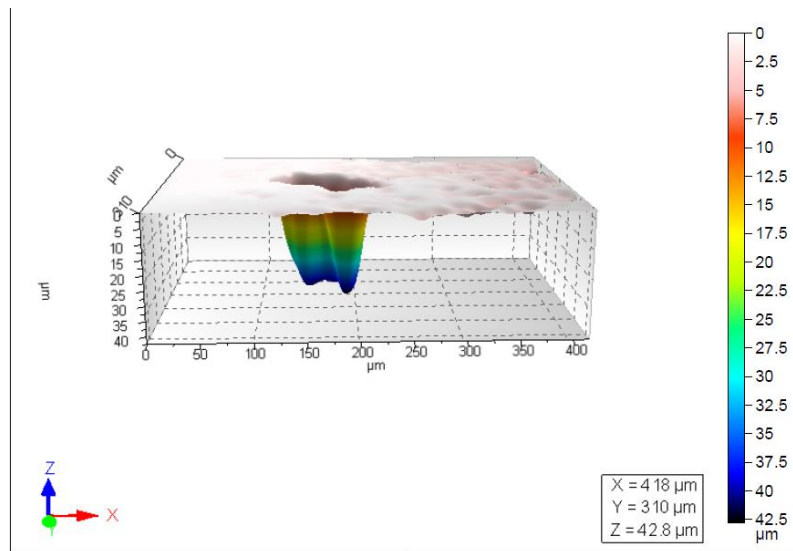
4.3.1.1 304 en 3%NaCl. En la solución más agresiva, tanto para las muestras que fueron sumergidas por 45 minutos como las que lo fueron por 72 horas, se observa picaduras en la superficie que pueden ser medidas en su profundidad, las figuras 29 y 32 nos presentan la profundidad y la morfología de la picadura presenciada en la superficie de este material.

Figura 29. Vista Superior de picadura del 304 en 3% NaCl.



Fuente: Autor.

Figura 30. Perfil de picadura del 304 en 3% NaCl.

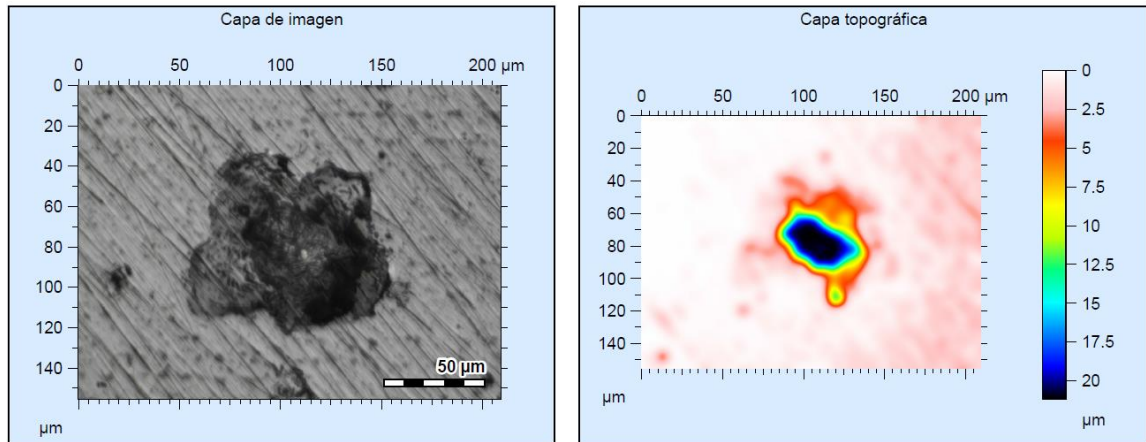


Fuente: Autor.

Las figuras 29 y 30 muestran como es la forma de picadura producida por el medio salino en el acero 304 después de 45 minutos sumergido, se observa una profundidad de aproximadamente 42,5 micrómetros, la forma tiende a ser ancha en la superficie y a adelgazarse ligeramente hacia el fondo, esto se debe a una pérdida de la pasivación local³², ya que no se observan otras picaduras cerca, se puede decir que el progreso de la picadura es más lento que si estuvieran las picaduras juntas, sin embargo hay que tener en cuenta que esta picadura tiene bastante anchura, aproximadamente de más del doble de su profundidad.

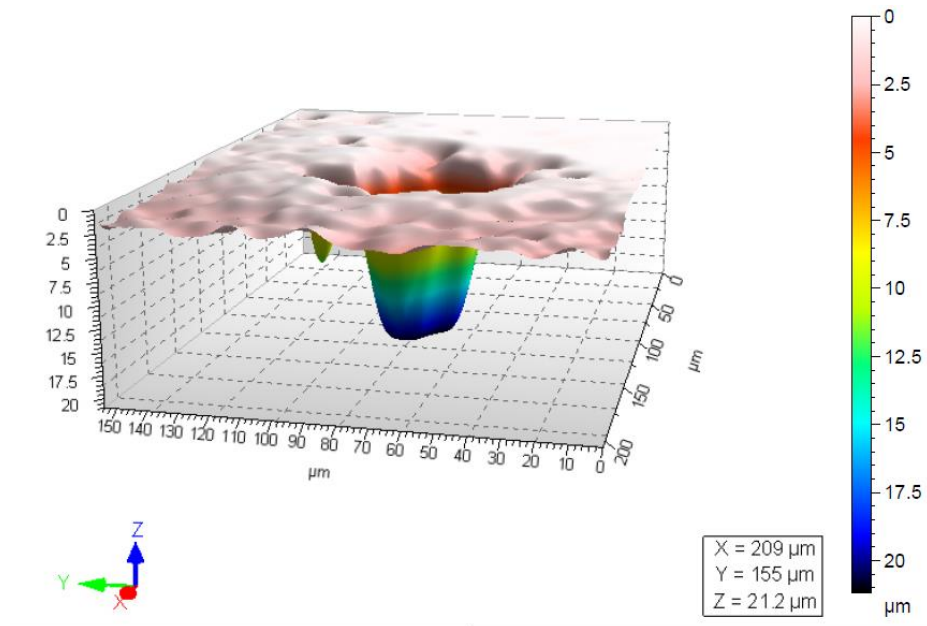
³² ASM Metal Handbook, Volumen 11 Failure Analysis and Prevention Analysis and Prevention of Corrosion-Related Failures, PDF. Pag 1618.

Figura 31. Vista Superior de picadura del 304 en 3% NaCl muestra Expuesta durante 72 horas.



Fuente: Autor.

Figura 32. Perfil de picadura del 304 en 3% NaCl muestra Expuesta durante 72 horas.



Fuente: Autor.

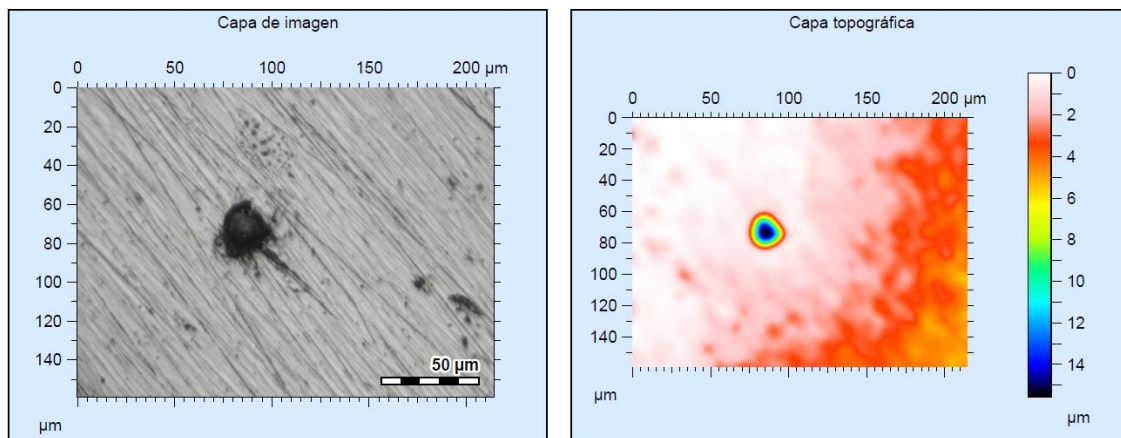
En las figuras 31 y 32 se aprecia la picadura generada en la muestra de acero 304 que estuvo expuesta al ambiente salino durante 72 horas luego de ser sometida a las pruebas electroquímicas, se ve la diferencia respecto a la picadura que resulto en la muestra no expuesta, ya que esta vez la profundidad es de aproximadamente 21 micrómetros mientras que la anchura este entre 40 y 60

micrómetros aproximadamente, esto demuestra lo que se presencié en las pruebas electroquímicas, donde con el tiempo de inmersión aumento la resistencia a la corrosión del material.

De acuerdo a la tabla 19 del numeral 4.2.3 al ver la resistencia de poro R_{po} , esta es mayor en la muestra a 45 minutos de inmersión respecto a la resistencia obtenida en la muestra expuesta durante 72 horas. Esto es un indicador de que tan degradada está la capa pasiva del acero, entre menor resistencia, menor será la cantidad de defectos que se presentan en la capa pasiva, esto se puede corroborar con otros estudios donde un valor de R_{po} bajo indica una menor degradación de un recubrimiento³³.

4.3.1.2 304 en pH8. A continuación el las figuras 33 a 36 se muestra la picadura producida por el medio básico de NaOH sobre el acero 304 tanto para la muestra que no fue expuesta al medio como para la que estuvo inmersa durante 72 horas.

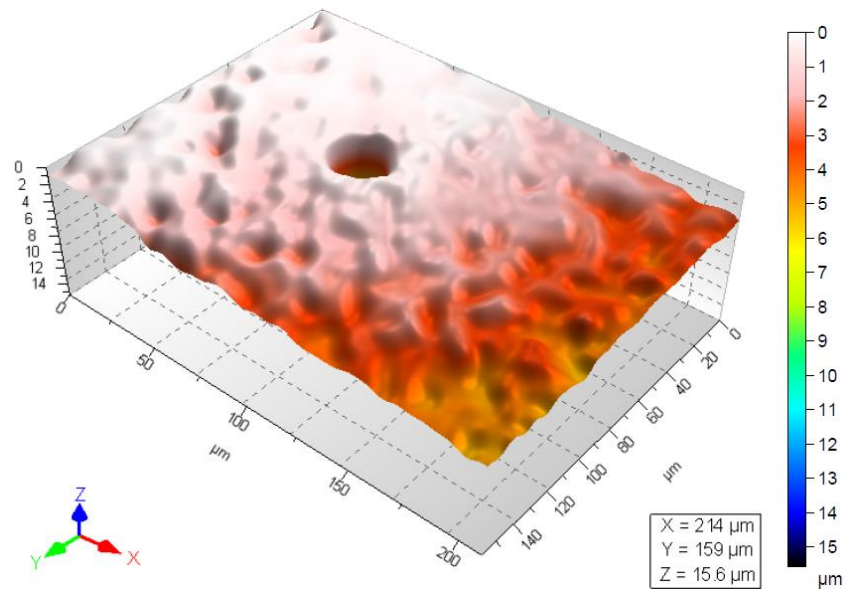
Figura 33. Vista Superior de picadura del 304 en pH8.



Fuente: Autor.

³³ Use of the electrochemical impedance spectroscopy to evaluate the performance of a primer applied under different surface preparation methods. L.F. Vesgaa, E. Veraa, J.H. Panqueva. Progress in Organic Coatings 39 (2000). Pag. 4.

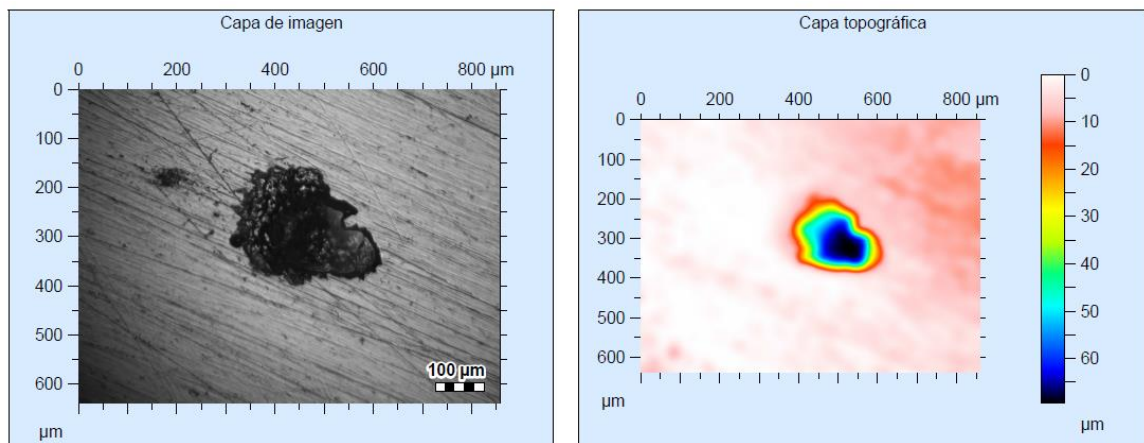
Figura 34. Perfil de picadura del 304 en pH8.



Fuente: Autor.

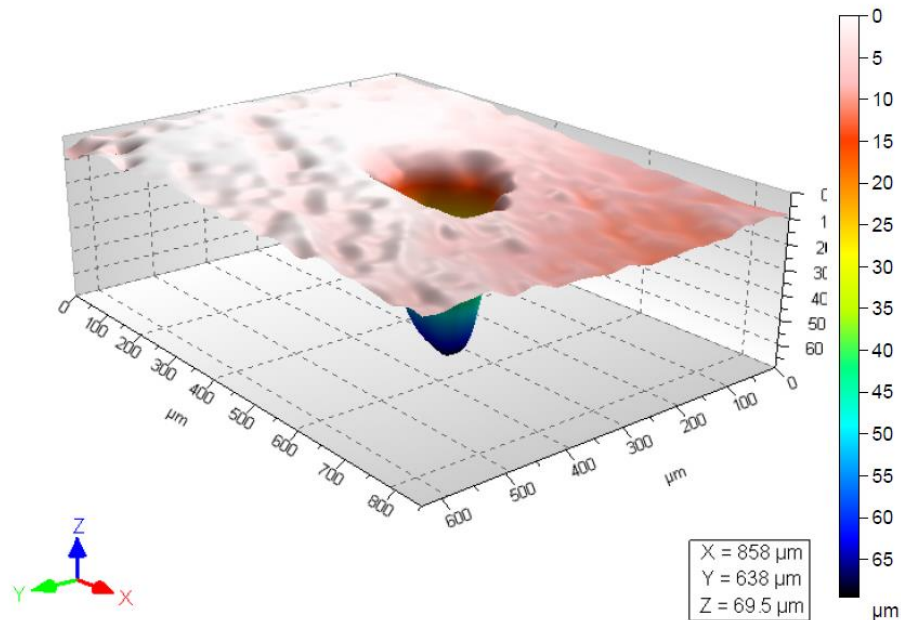
En las figuras 33 y 34 se aprecia la picadura formada en el acero 304 luego de ser sometido a pruebas electroquímicas en el medio de pH8 con NaOH, se ve una picadura definida y redonda, es de una profundidad aproximada de 15,5 micrómetros, y un diámetro de aproximadamente 30 micrómetros, si lo comparamos con la picadura en NaCl, es menos severa, además de que tiene bordes más definidos y no se aprecian otras picaduras alrededor, lo cual sugiere que el progreso es mucho más lento que la picadura en medio salino.

Figura 35. Vista superior de picadura del 304 en pH8 muestra Expuesta durante 72 horas.



Fuente: Autor.

Figura 36. Perfil de picadura del 304 en pH8 muestra Expuesta durante 72 horas.



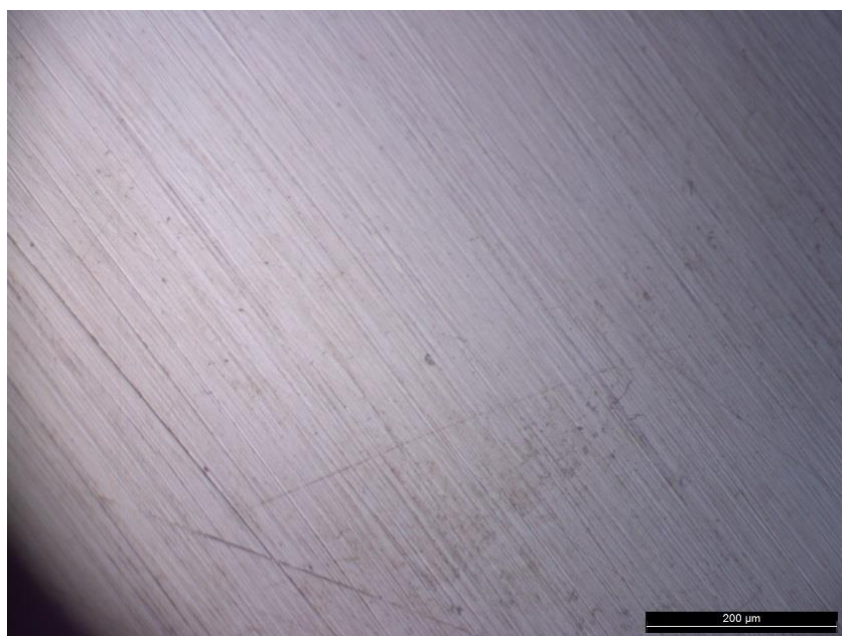
Fuente: Autor.

En las figuras 35 y 36 se aprecia la picadura producida en el acero 304 que fue expuesto durante 72 horas, en este caso sucedió lo contrario a lo esperado, ya que contradice los resultados de las pruebas electroquímicas de los numerales 4.2.1 y 4.2.2, donde en vez de disminuir la profundidad y el diámetro de la picadura, estas aumentaron. Si comparamos con la tabla 14 del numeral 4.2.3, vemos que respecto a la impedancia a frecuencias medias, esta es mucho más baja que en las muestras expuestas que en las que no lo fueron, esto podría ser la causa de la picadura tan grande que se presenta, lo que puede explicar este comportamiento es que la capa pasiva no es estable en el medio de pH8 con NaOH y relacionándolo con la composición de la tabla 2 del numeral 4.1 la presencia de níquel puede ser la causa de este fenómeno.

Relacionándolo con la tabla 19 del numeral 4.2.3, se puede apreciar como la resistencia de poro Rpo de la muestra a 72 horas expuesta es mucho mayor a la muestra que tiene 45 minutos expuesta, que indica que la capa pasiva de este acero para este medio tiene más defectos entre más tiempo transcurra expuesto a este medio, lo que genera el picado más profundo.

4.3.1.3 304 en pH4. El 304 presenta una gran resistencia a la corrosión frente a este medio de HCl, en la superficie no se apreciaron picaduras ni para las muestras que no fueron expuestas como para las que si lo fueron, en la figura 37 se aprecia la superficie del 304 que fue expuesta al medio durante 72 horas después de aplicar las pruebas electroquímicas. Si vemos la resistencia de poro que se consignó en la tabla 19, vemos como el valor de esta es similar en ambos casos, tanto para la muestra a 45 minutos sumergida como para la que estuvo 72 horas.

Figura 37. Superficie 304 en pH4 muestra expuesta durante 72 horas.



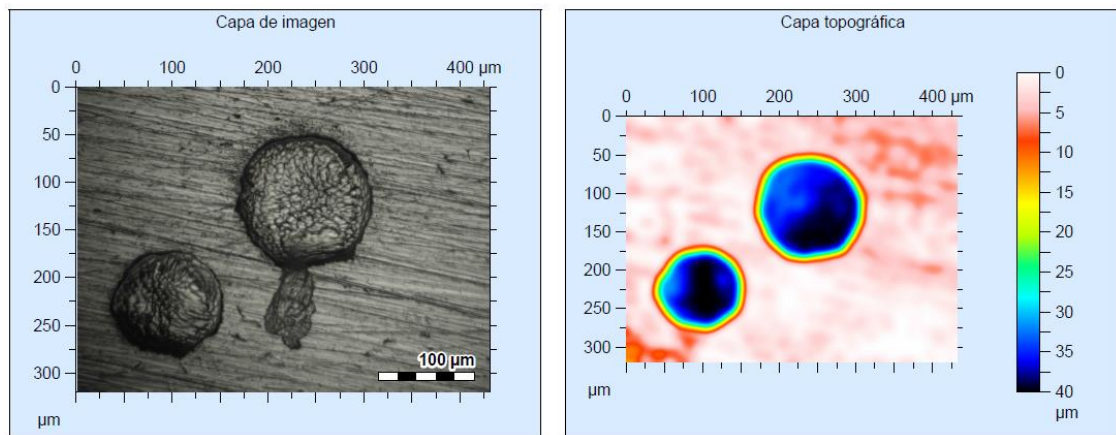
Fuente: Autor.

Al analizar la resistencia de poro datada en la tabla 19 y comparándolas con las picaduras encontradas en la superficie del material luego de aplicar las técnicas electroquímicas, se evidencia un comportamiento inversamente proporcional de la resistencia de poro frente a la resistencia a la picadura.

4.3.2 Superficie en el TWIP.

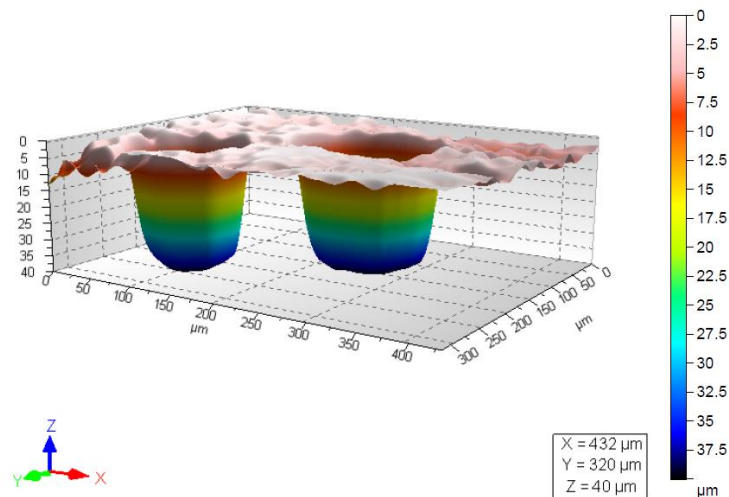
4.3.2.1 TWIP en 3% NaCl. Similar a lo que sucede en la superficie del 304, el TWIP presenta picaduras en las muestras que han sido expuestas por 45 minutos y en las que lo fueron por 72 horas, este medio es muy agresivo para este material como lo fue con el 304, en las figuras 38 a 41 se observa la picadura obtenida en el acero mediante el microscopio óptico.

Figura 38. Vista superior de picadura del TWIP en 3%NaCl.



Fuente: Autor.

Figura 39. Perfil de picadura del TWIP en 3% NaCl.

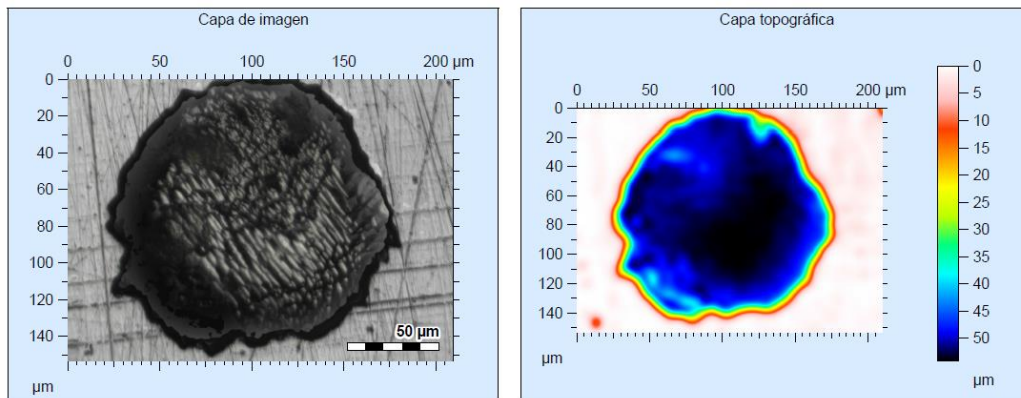


Fuente: Autor.

En las figuras 38 y 39 se aprecia como es la picadura que presenta el acero TWIP en medio salino sin ser expuesto previamente a la solución, se presenta una profundidad de aproximadamente 40 micrómetros y un diámetro de 100 a 150 micrómetros, a diferencia del 304, se presentan bordes muy definidos y circulares, además de que hay dos picaduras presentes en la imagen lo que produce que el progreso de la picadura sea más rápido en este acero que en el 304 aun siendo una picadura menos profunda que la que presenta el 304, si comparamos con la tabla 4 del numeral 4.2.1, vemos como la velocidad de corrosión del TWIP en este medio es menor, y concuerda con la profundidad del picado presentada pero no se tiene en cuenta la cantidad de picaduras que presenta el material por unidad de área que contribuiría a una mayor pérdida de masa.

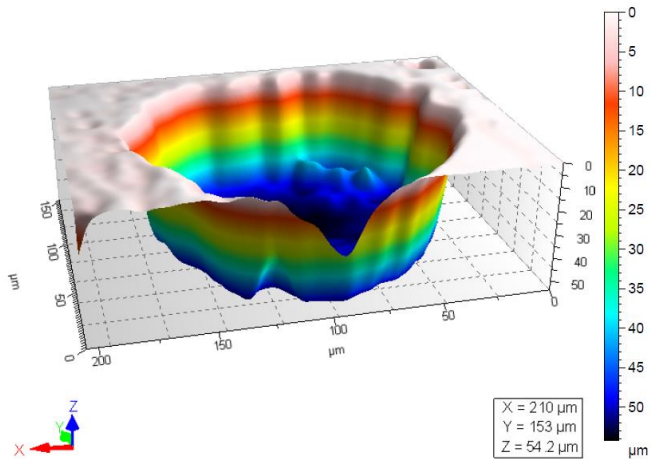
Si comparamos la resistencia de poro datada en la tabla 19 entre el TWIP y el 304, vemos como la resistencia es menor en el TWIP que en el 304, lo que indica que la capa pasiva del TWIP es más estable, pero esta estabilidad se puede traducir como una resistencia mayor a la profundidad de picado más que con el diámetro o la cantidad de las picaduras.

Figura 40. Vista superior de picadura del TWIP en 3% NaCl expuesta durante 72 horas.



Fuente: Autor.

Figura 41. Perfil de picadura del TWIP en 3% NaCl expuesta durante 72 horas.



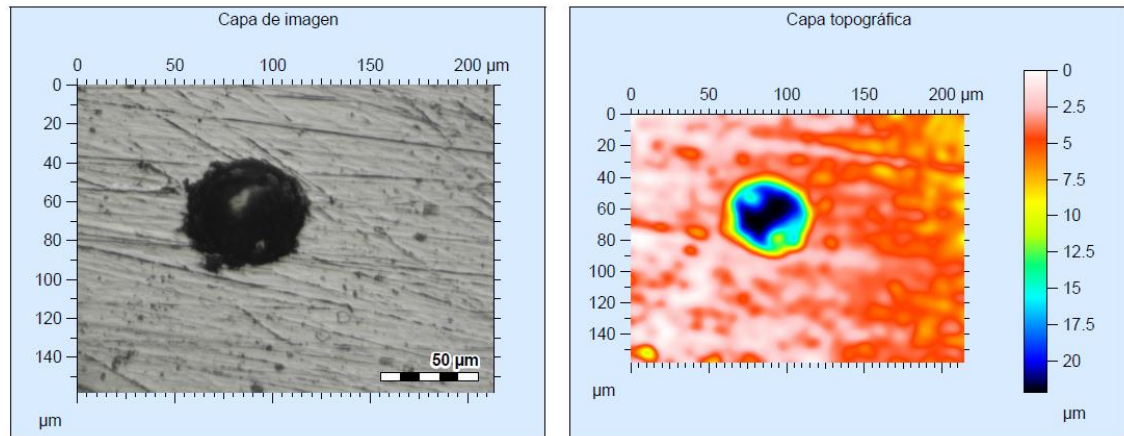
Fuente: Autor.

En las figuras 40 y 41 se observa la picadura producida en el acero luego de aplicar las pruebas electroquímicas a la muestra que estuvo expuesta por 72 horas, se observa una profundidad de picado mayor que en la muestra sin ser expuesta, ya que alcanza aproximadamente 55 micrómetros de profundidad con un diámetro de aproximadamente 150 micrómetros. No sucede lo mismo que en el 304 donde luego de sumergida la profundidad de picado es menor, sin embargo los datos anteriores en el numeral 4.2, muestran que debería disminuir la profundidad, una razón que puede explicar este comportamiento es que la capa pasiva se vuelve más protectora haciendo que disminuya la cantidad de picaduras por unidad de área y no evitando que la picadura aumente de profundidad.

En este caso, la resistencia de poro R_{po} que se tiene para la muestra a 72 horas de exposición es mucho menor que la de la muestra expuesta por menos tiempo, en este caso la estabilidad y la integridad que se puede presentar en la capa pasiva del TWIP si está relacionada con la profundidad de picaduras que se presenta en el material.

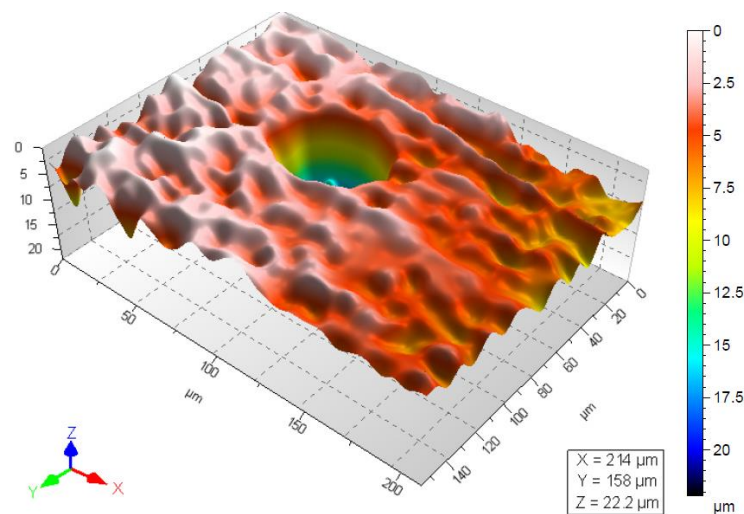
4.3.2.2 TWIP en pH8. El acero sufre de picaduras tanto en las muestras que no fueron expuestas como las que si lo fueron, en las figuras 42 a 45 se muestra la picadura producida en el acero TWIP.

Figura 42. Vista superior de picadura del TWIP en pH8.



Fuente: Autor.

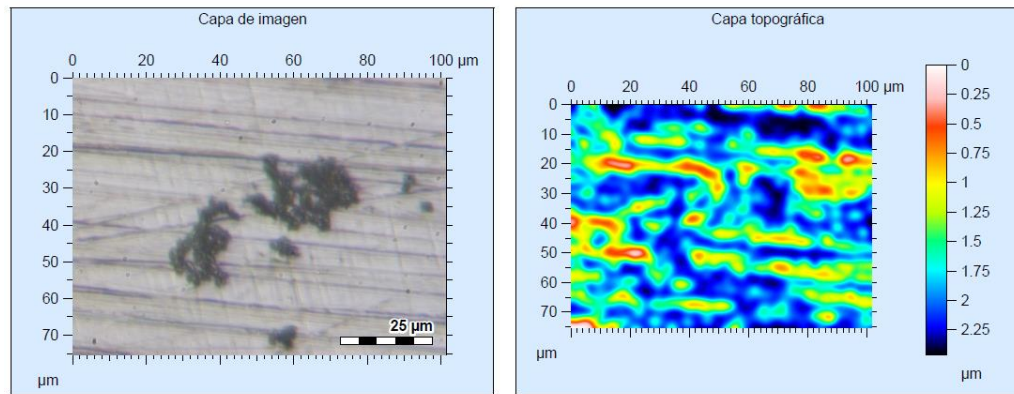
Figura 43. Perfil de picadura del TWIP en pH8



Fuente: Autor.

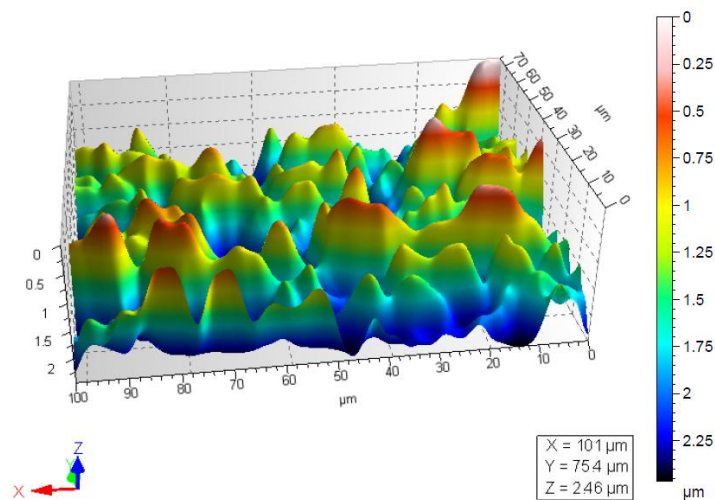
En las figuras 42 y 43 se aprecia el efecto de la picadura presente en el material luego de someterla a las pruebas electroquímicas, se obtuvo una profundidad de picado de aproximadamente 22 micrómetros, con un diámetro de aproximadamente 50 micras, es una picadura más severa que la presentada por el 304 para las mismas condiciones, confirmando así los datos obtenidos por las pruebas electroquímicas, se obtiene una tendencia similar al 304 en cuanto a resistir más en este medio que en solución de 3% de NaCl.

Figura 44. Vista superior de picadura del TWIP en pH8 luego de 72 Horas de exposición.



Fuente: Autor.

Figura 45 Perfil de picadura del TWIP en pH8 luego de 72 Horas de exposición.

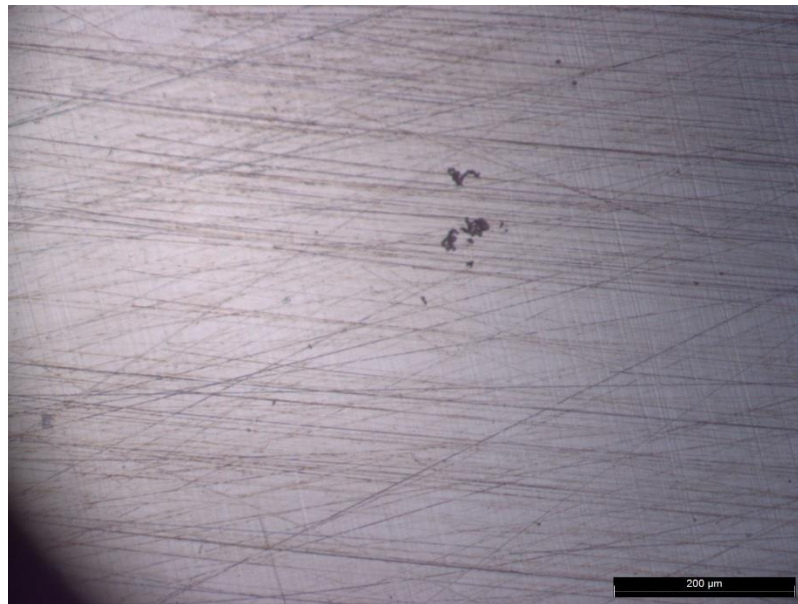


Fuente: Autor.

En las figuras 44 y 45 se aprecia la picadura producida en la muestra que estuvo expuesta durante 72 horas al medio de NaOH a pH8, se obtuvo una profundidad de aproximadamente 2,5 micrómetros respecto a al punto más alto de la superficie, se observa una clara disminución del tamaño de la picadura respecto a la muestra que no fue expuesta, caso contrario al 304 donde la picadura fue más profunda, si lo comparamos con las gráficas presentadas en la tabla 15 del numeral 4.2.3.1, vemos que la impedancia es más alta en el TWIP que para el 304 lo que explicaría esta comportamiento, además la cantidad de picaduras en la superficie del TWIP para la muestra sumergida durante 72 horas es muy poca como se muestra en la figura 46.

En este caso la resistencia de poro es mucho mayor en el TWIP que en cualquiera de los otros casos, lo que es inverso con la profundidad de picado, y que también parece estar igualmente relacionado con la cantidad de área que presenta el defecto. Este comportamiento es contrario a lo que se ha presenciado anteriormente en este trabajo lo que dice que la resistencia de poro para este material en este medio es directamente proporcional a la resistencia al picado lo que da una idea acerca del comportamiento de este material para este medio.

Figura 46. Superficie del TWIP expuesto durante 72 horas a pH8.

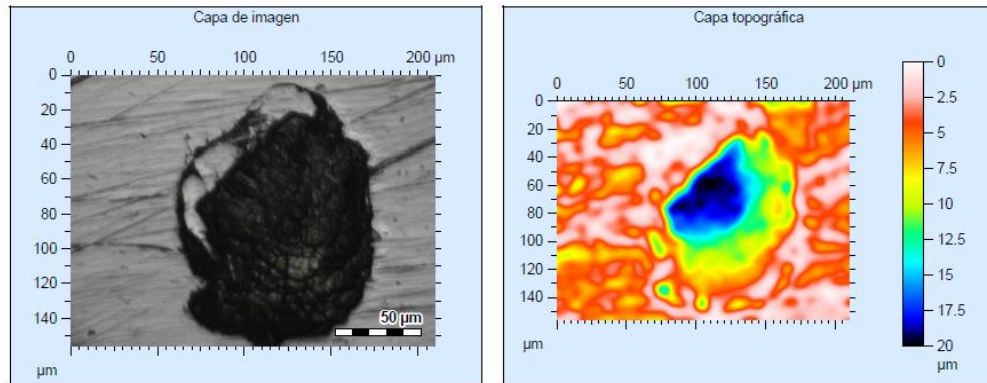


Fuente: Autor.

4.3.2.3 TWIP en pH4. en el pH4 el material se comportó bien en la muestra que fue expuesta al medio por 45 minutos, ya que no presentó picaduras al igual que el 304, esto se puede explicar viendo la tabla 15 y 16 del numeral 4.2.3.1, donde el comportamiento de las curvas del 304 y TWIP sin ser expuestos es prácticamente el mismo y la impedancia registrada es bastante cercana, lo que indica un comportamiento similar al que presente el 304, sin embargo para la muestra de TWIP que fue expuesta durante 72 horas, presentó picadura, que se puede explicar al ver el comportamiento de la curva de este material para ese medio presentado en la tabla 15, donde la impedancia a frecuencias medias decae más que los otros materiales aun cuando a bajas frecuencias presenta impedancia más alta que cuando no fue expuesto.

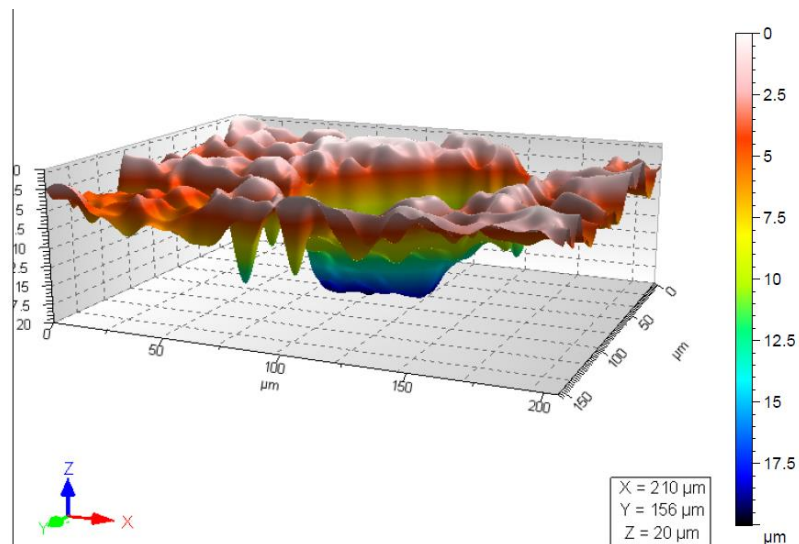
La picadura producida en el TWIP en pH4 para la muestra sumergida durante 72 horas, se observa en las figuras 47 y 48 donde la profundidad obtenida es de aproximadamente 20 micrómetros, y el diámetro aproximado es de 130 micrómetros, además el borde no es definido.

Figura 47 vista superior de picadura del TWIP en pH4 muestra expuesta durante 72 horas.



Fuente: Autor.

Figura 48. Perfil de picadura del TWIP en pH4 muestra expuesta durante 72 horas.



Fuente: Autor.

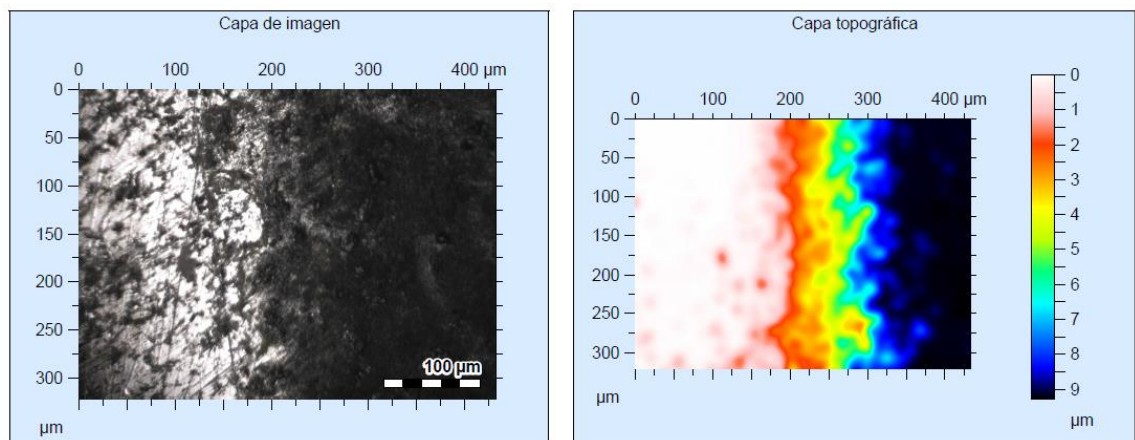
Relacionándolo con la resistencia de poro vemos que es menor en la muestra expuesta a 72 horas respecto a la que estuvo durante 45 minutos, sin embargo tuvo picaduras en la muestra. Este comportamiento es igual al presentado en el

pH8 lo que muestra una tendencia de este material a presentar bajas resistencias de poro para generar mayor profundidad de picadura., es decir que para este material la resistencia de poro es directamente proporcional a la resistencia al picado.

4.3.3 Superficie en el 4140.

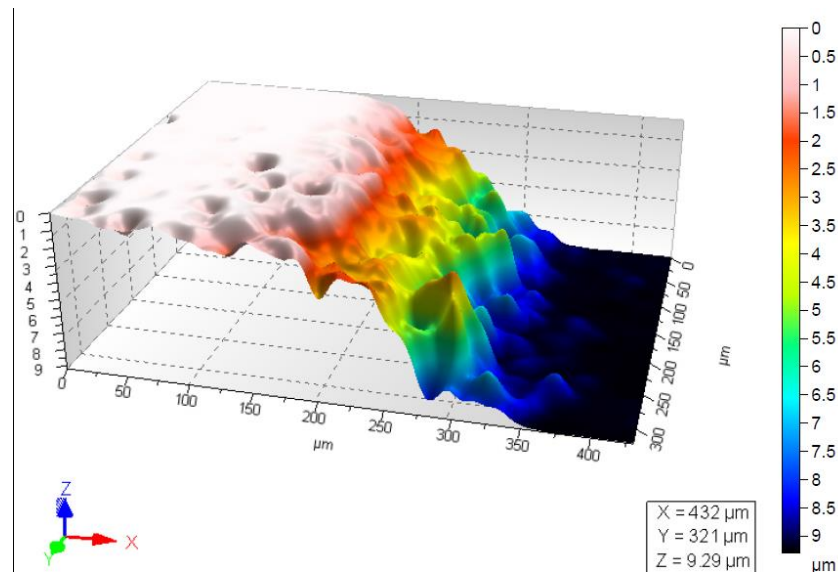
4.3.3.1 4140 en 3% NaCl. Este material fue el que más daño sufrió durante las pruebas con esta solución, en las figuras 49 a 53 se presenta la forma como se vio afectado el material tanto en la muestra que no fue expuesta como para aquella que lo estuvo durante 72 horas.

Figura 49. Corrosión del 4140 en 3%NaCl.



Fuente: Autor.

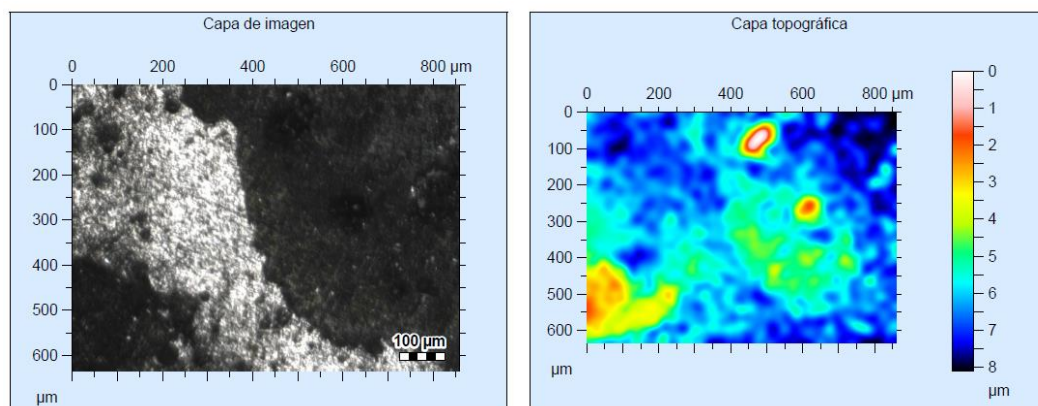
Figura 50. Perfil de corrosión del 4140 en 3% NaCl.



Fuente: Autor.

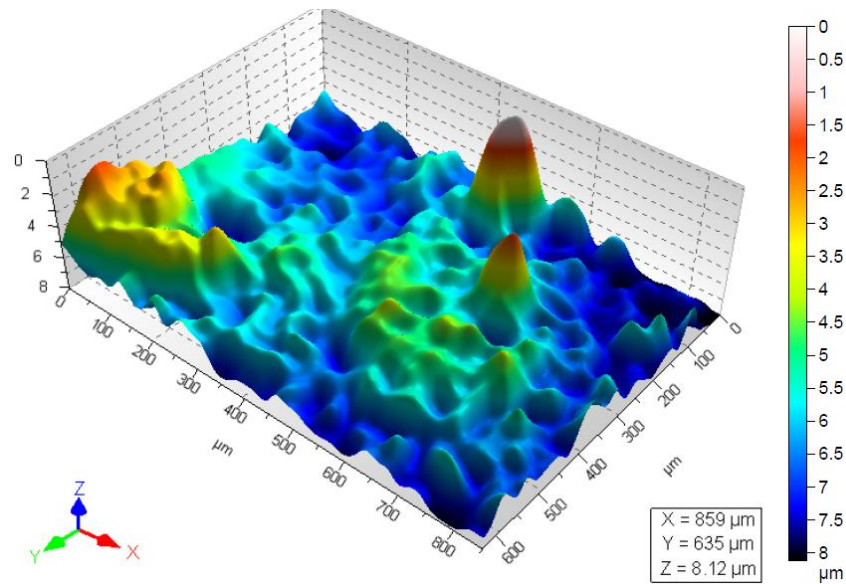
En las figuras 49 y 50 se aprecia una toma de la forma que se corroe el material en NaCl, la toma se hizo en el borde de la marca de corrosión que se formó gracias a la celda electroquímica de $0,45 \text{ cm}^2$, se puede ver que fue una corrosión generalizada en la superficie que consumió cerca de 9,3 micrómetros del acero, no es de tanta profundidad como la que se presentó en los aceros 304 y TWIP, pero la pérdida de masa se generaliza por toda la superficie que esté en contacto con el medio salino.

Figura 51. Corrosión del 4140 en 3%NaCl muestra de 72 horas de exposición.



Fuente: Autor.

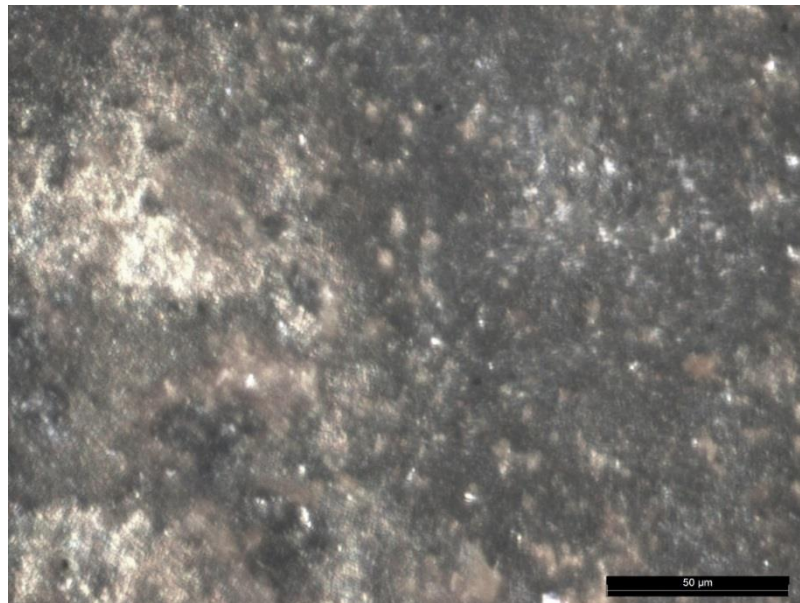
Figura 52. Perfil de corrosión del 4140 en 3%NaCl muestra de 72 horas de exposición.



Fuente: Autor.

En las figuras 51 y 52 se muestra la apariencia superficial del acero corroída en NaCl luego de 72 horas de exposición, en este caso se levantan unos picos que corresponden al óxido que se forma en el material y la parte más profunda corresponde al acero, la parte clara sería el acero y la oscura el óxido en la figura 51. En la figura 53 se aprecia otra zona del acero corroída en estas condiciones, mostrando partes oscuras y rojizas que corresponderían al óxido y partes blancas que son del acero.

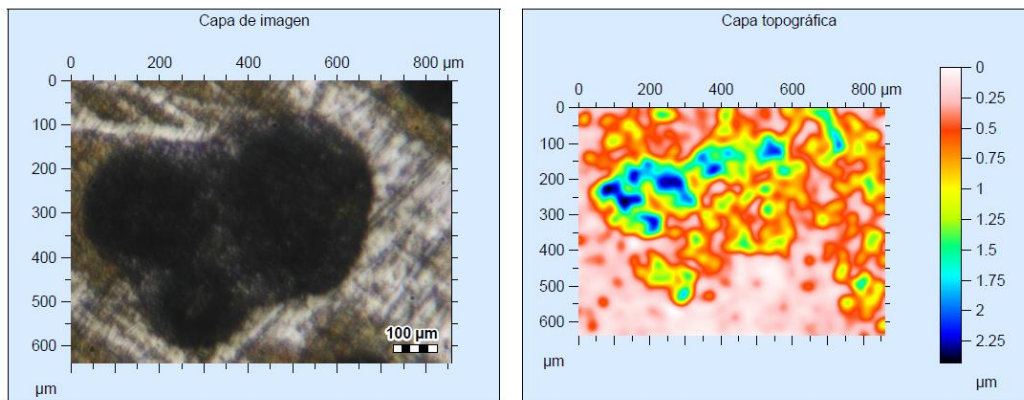
Figura 53. Superficie acero 4140 corroída por NaCl después de 72 horas de exposición.



Fuente: Autor.

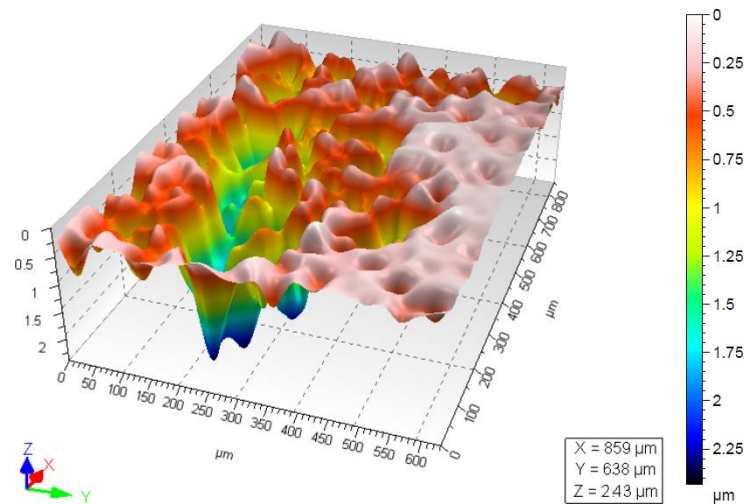
4.3.3.2 4140 en pH8. La corrosión generada en este acero por el medio pH8, se muestra en las figuras 54 a 57, este material se vio afectado en condiciones previas a los ensayos electroquímicos sin exposición al medio como para la muestra que fue expuesta durante 72 horas al medio.

Figura 54. Corrosión del 4140 en pH8.



Fuente: Autor.

Figura 55. Perfil de corrosión del 4140 en pH8.



Fuente: Autor.

En las figuras 54 y 55 se muestra la corrosión que sufrió este material al ser probado en la solución de pH8, principalmente sufre de corrosión general pero con algunos puntos donde intenta originarse una picadura que no es tan profunda y difícil de medir, se registra una profundidad de 2,5 micrómetros aproximadamente. La superficie se ve afectada en toda el área de contacto con la solución y se puede apreciar en la figura 56.

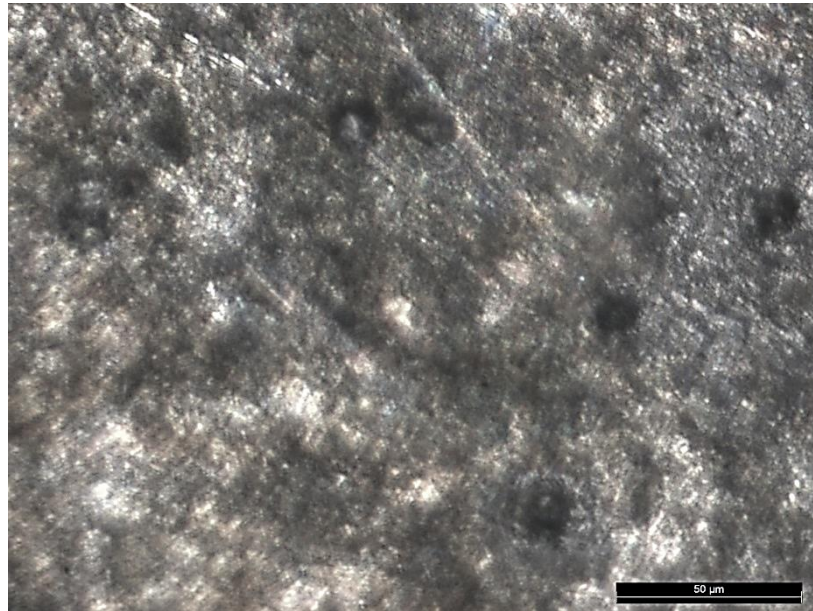
Figura 56. Superficie del 4140 expuesta a solución de pH8.



Fuente: Autor.

En la figura 57 se aprecia como quedo la superficie luego de 72 horas de exposición, no se pudo obtener medida de profundidad o altura debido a que la superficie se presenta muy distorsionada por el óxido y se ve como si fuera sobre atacada para revelar la microestructura.

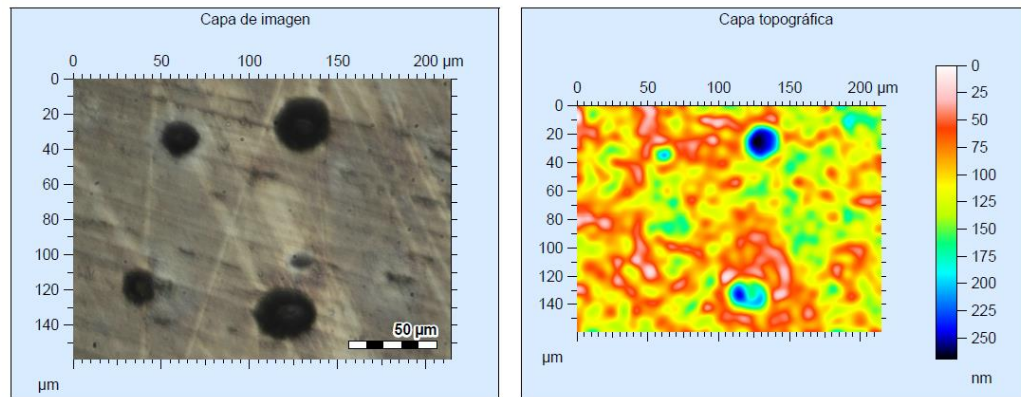
Figura 57. Superficie del 4140 expuesta a solución de pH8 muestra expuesta durante 72 horas.



Fuente: Autor.

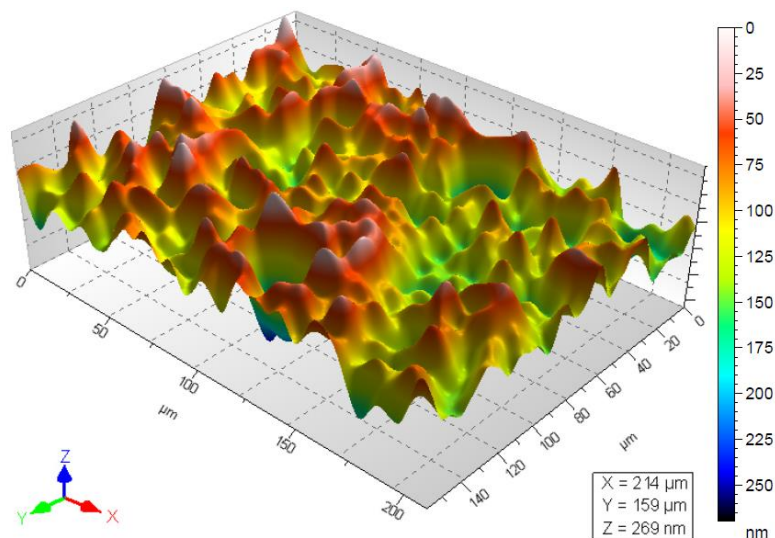
4.3.3.3 4140 en pH4: el acero sufrió de corrosión general con pequeñas picaduras no tan profundas, tanto para el material que no estuvo expuesto como para aquel que lo fue durante 72 horas, las figuras 58 a 60 muestran cómo se corroe el material en presencia de este medio con HCl.

Figura 58. Corrosión del 4140 en pH4.



Fuente: Autor.

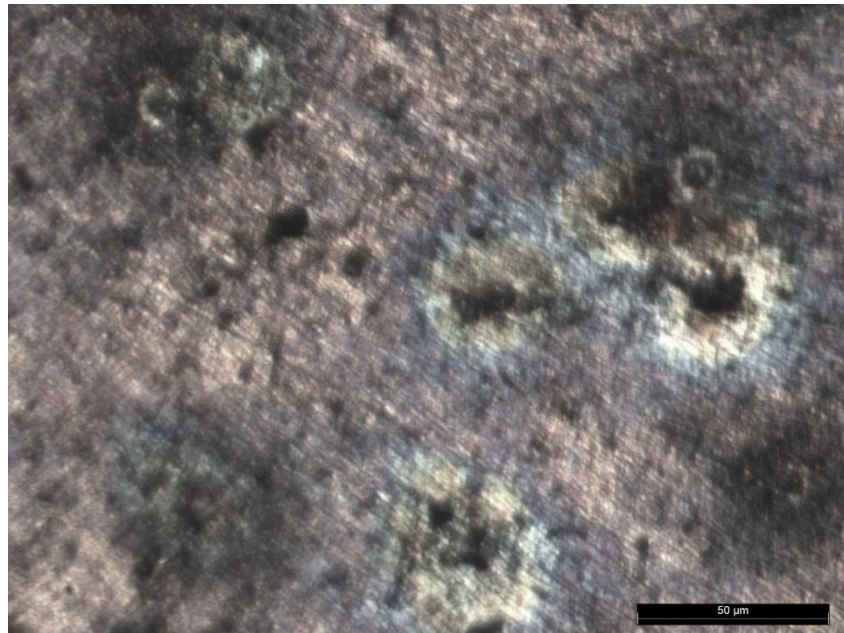
Figura 59. Perfil de corrosión del 4140 en pH4.



Fuente: Autor.

En las figuras 58 y 59 vemos como se genera corrosión sobre la superficie del acero, se general leves picaduras, que en este caso arrojaron una profundidad de aproximadamente 270 nanómetros, es decir muy poco profundas, lo que para las muestras que estuvieron expuestas durante 72 horas sea difícil de calcular debido a que como en los casos anteriores la superficie se corroe bastante e impide que se pueda hacer una buena medida de la profundidad de picado como se aprecia en la figura 60.

Figura 60. Corrosión del 4140 en pH4 muestra expuesta durante 72 horas.



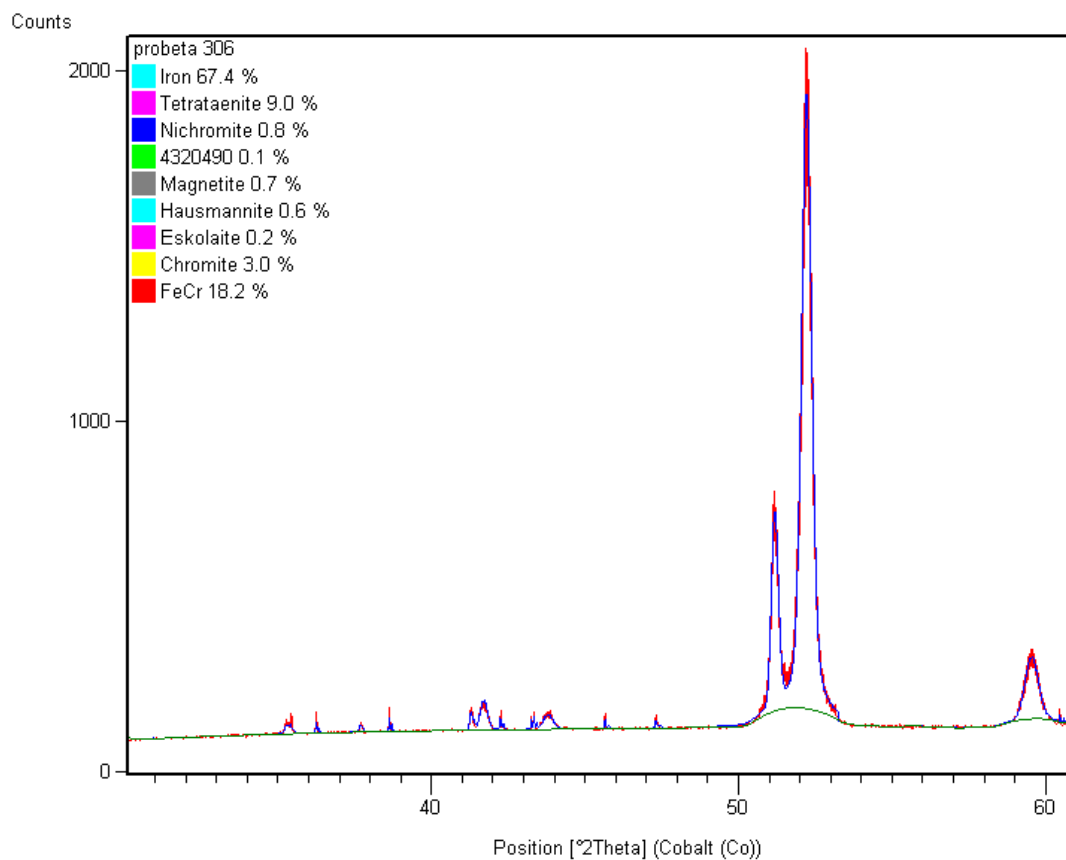
Fuente: Autor.

4.4 Difracción de rayos X (DRX)

El ensayo de difracción de rayos x se realizó para una probeta de acero de cada uno de los materiales usados para este trabajo, para poder tener una lectura más clara sobre la composición de la capa pasiva o de óxido formado en la superficie de cada material, se procedió a realizar el ensayo sobre una de las probetas que estuvo expuesta durante 72 horas a uno de los medios con el fin de obtener un espesor de la capa más ancho y así poder obtener la lectura. A continuación se describen los resultados para cada uno de los materiales trabajados.

4.4.1 DRX en 304. En la figura 61 se muestra el patrón de difracción obtenido para el acero 304, cabe anotar que la capa pasiva es tan delgada que en el ensayo aparecen patrones correspondientes al acero del sustrato.

Figura 61. Patrón de difracción en el 304.

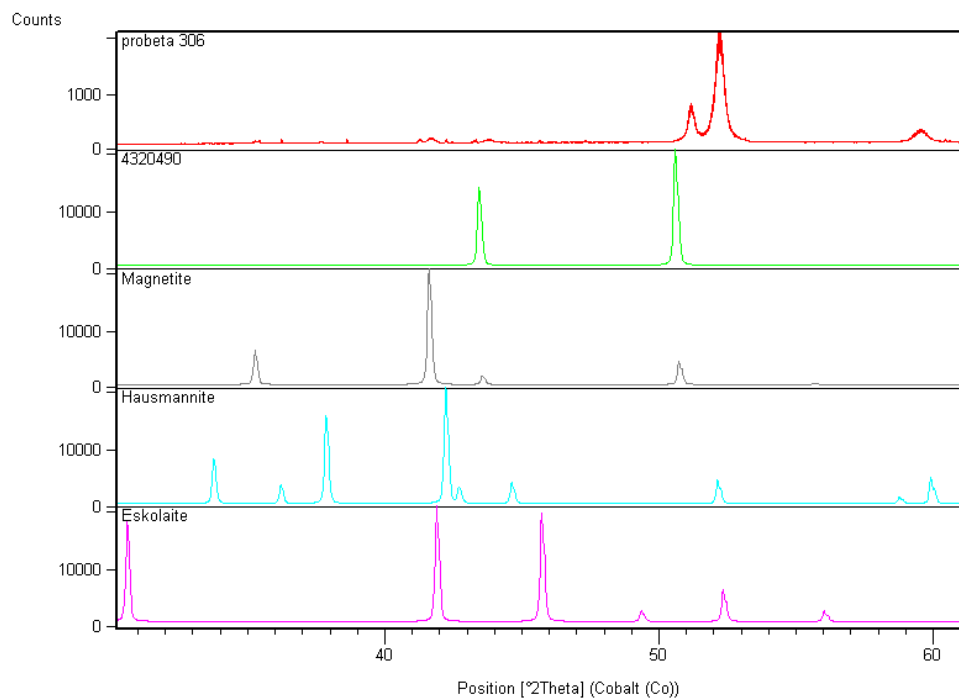
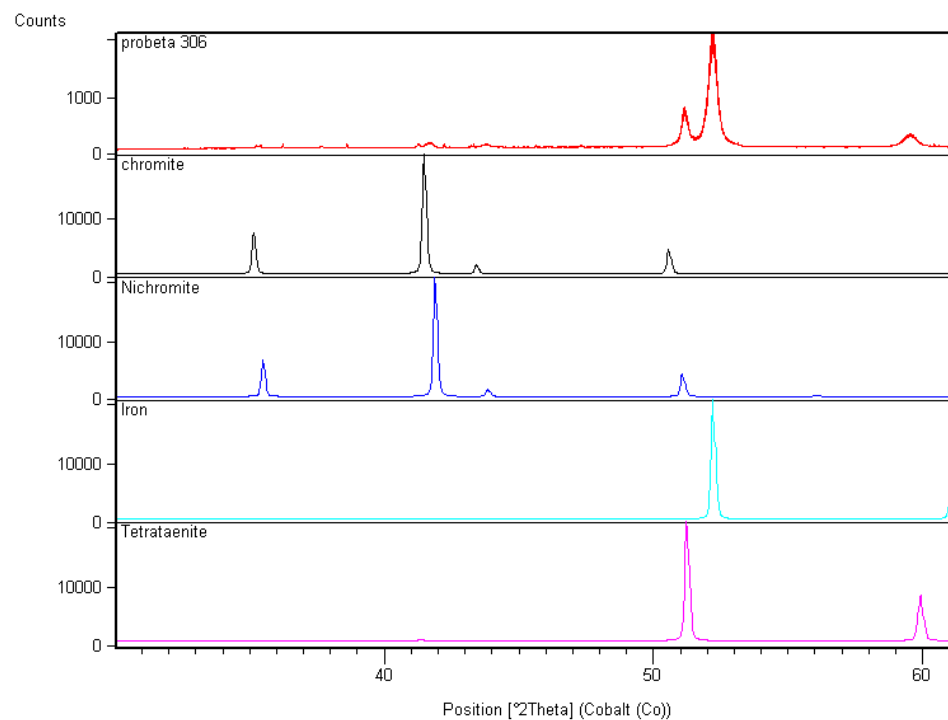


No.	Visible	Ref. Code	Compound Name	Chemical Formula	Score	Scale ...	Display Color	Quality	Subfiles	Crystal System
1	<input type="checkbox"/>	96-901-6335	Iron	Fe4.00	No ...	0.000	Aqua	=	User I...	Cubic
2	<input type="checkbox"/>	96-901-1507	Tetrataenite	Ni1.97 Fe2.03	24	0.162	Fuc...	=	User I...	Monoclinic
3	<input type="checkbox"/>	96-101-1031	Nichromite	Ni8.00 Cr16.00 ...	7	0.028	Blue	=	User I...	Cubic
4	<input type="checkbox"/>	96-432-0491	4320490	Ni4.00 O4.00	No ...	0.000	Lime	=	User I...	Cubic
5	<input type="checkbox"/>	96-900-2320	Magnetite	Fe24.00 O32.00	10	0.030	Gray	=	User I...	Cubic
6	<input type="checkbox"/>	96-151-4122	Hausmannite	Mn12.00 O16.00	Unm...	1.055	Aqua	=	User I...	Tetragonal
7	<input type="checkbox"/>	96-901-6428	Eskolaite	Cr12.00 O18.00	No ...	0.000	Fuc...	=	User I...	Hexagonal
8	<input type="checkbox"/>	96-900-7326	Chromite	Fe8.00 Cr16.00 ...	11	0.034	Yellow	=	User I...	Cubic
9	<input type="checkbox"/>	99-001-0005	FeCr	Cr1.84 Fe2.16	24	0.162	Red	=	User I...	Monoclinic

Fuente: Laboratorio de DRX GSEC.

Como se puede ver en la figura 61, el patrón de difracción arroja varios compuestos, varios de los cuales pertenecen a la microestructura del acero como el hierro, que aparece en un 67,4%, el NiFe o tetrataenita y el FeCr que son un compuesto intermetálico que se forma entre estos dos elementos y el hierro.

Figura 62. Patrones de comparación de los componentes del acero 304.



Fuente: Laboratorio de DRX GSEC

En la figura 62 se ven los patrones de comparación para los componentes registrados en el acero. Entre los elementos que pertenecen a la composición de la capa pasiva, se encuentran la magnetita que es una espinela formada entre el hierro y el oxígeno cuya fórmula general es Fe_3O_4 , también tenemos la nicromita que al igual que la magnetita es una espinela formada entre el cromo, el níquel y el oxígeno cuya fórmula es $\text{NiO-Cr}_2\text{O}_3$, tenemos también óxido de níquel NiO , también tenemos hausmenita siendo este el óxido de manganeso Mn_3O_4 , se obtiene de la misma manera elskolaita correspondiente al óxido de cromo Cr_2O_3 y finalmente la cromita siendo esta una espinela formada entre el hierro, el cromo y el oxígeno cuya fórmula es FeCr_2O_4 . Estos elementos mencionados tienen sistemas cristalográficos similares, y que en una misma celda lo único que cambia es un átomo, como por ejemplo el caso de la magnetita y la cromita, donde se cambian dos átomos de hierro por dos de cromo dentro de la misma celda cambiando solo un poco las dimensiones de la misma.

Este comportamiento puede causar que la capa pasiva se forme como una solución sólida de estos compuestos y que al analizar la cantidad presente de estos en la capa, no se pueda calcular con precisión el porcentaje de cada óxido presente sino una aproximación, en cuanto a la corrosión la formación de esta solución sólida permite resistir ambientes ácidos como se demostró en el numeral 4.3 y ser menos resistente a ambientes básicos.

Al comparar con la composición datada en la tabla 2 del numeral 4.1.1, se aprecia que es posible por composición obtener todos estos componentes en la capa pasiva, la razón de obtener toda esta variedad fuera de la composición es que el hierro, manganeso, cromo y níquel tienen características atómicas similares, ya que tienen casi las mismas valencias, electronegatividades muy cercanas y radios atómicos similares, por lo que dentro de una misma estructura se puede meter un elemento de cada uno y obtener patrones de difracción similares que se pueden traslapar. Al observar los diagramas de equilibrio para el sistema a 25° de la tabla 12 se presentan los elementos mencionados, en el diagrama del níquel, se forman espinelas de NiO con óxidos de hierro y cromo de la forma $\text{NiO-M}_2\text{O}_3$.

Con lo anterior se puede decir que composición tiene la capa pasiva formada en el acero 304, y tener una idea de los componentes mayoritarios que le dan la pasividad característica para este material para luego compararla con la obtenida en el TWIP y con los productos de corrosión obtenidos en el 4140. La composición de la capa pasiva se ve en la tabla 20.

Tabla 20. Composición de la capa pasiva en 304.

Compuesto	Porcentaje en	Porcentaje en la
Nicromita NiO-Cr ₂ O ₃	0,8	14,8148
NiO	0,1	1,8519
Magnetita Fe ₃ O ₄	0,7	12,9630
Hausmannite Mn ₃ O ₄	0,6	11,1111
Eskolaite Cr ₂ O ₃	0,2	3,7037
Cromita FeCr ₂ O ₄	3	55,5556
Total	5,4	100

Fuente: Autor.

Al ver los resultados de la tabla 20, se ve como la cromita es el componente principal de la capa pasiva, seguido por la nicromita, luego la magnetita que no aparece en los diagramas pero se cita en un artículo sobre una aleación Alloy 600 de alto contenido de cromo y níquel³⁴, donde se ha probado esta aleación a varias horas de inmersión, y citan otros estudios donde han obtenido el patrón de difracción de la magnetita en el 304, esto se debe a la solubilidad que presentan los elementos causando una espinela binaria de magnetita-cromita, otra investigación basada en un acero AISI 316 en la que aparece la magnetita, donde el hierro se puede ver de la forma Fe⁺² y Fe⁺³, que se puede interpretar como FeO-Fe₂O₃ siendo las valencias del hierro las correspondientes a la que tienen en cada compuesto, estas aparecen más abundantes entre más básico sea el pH³⁵ por la misma razón de que el hierro es más soluble que el cromo y el níquel. La aparición de Mn₃O₄ indica que el manganeso presente en el acero es suficiente para reaccionar con el medio y por el diagrama de equilibrio se puede decir que la espinela se puede ver de la misma forma que la del hierro.

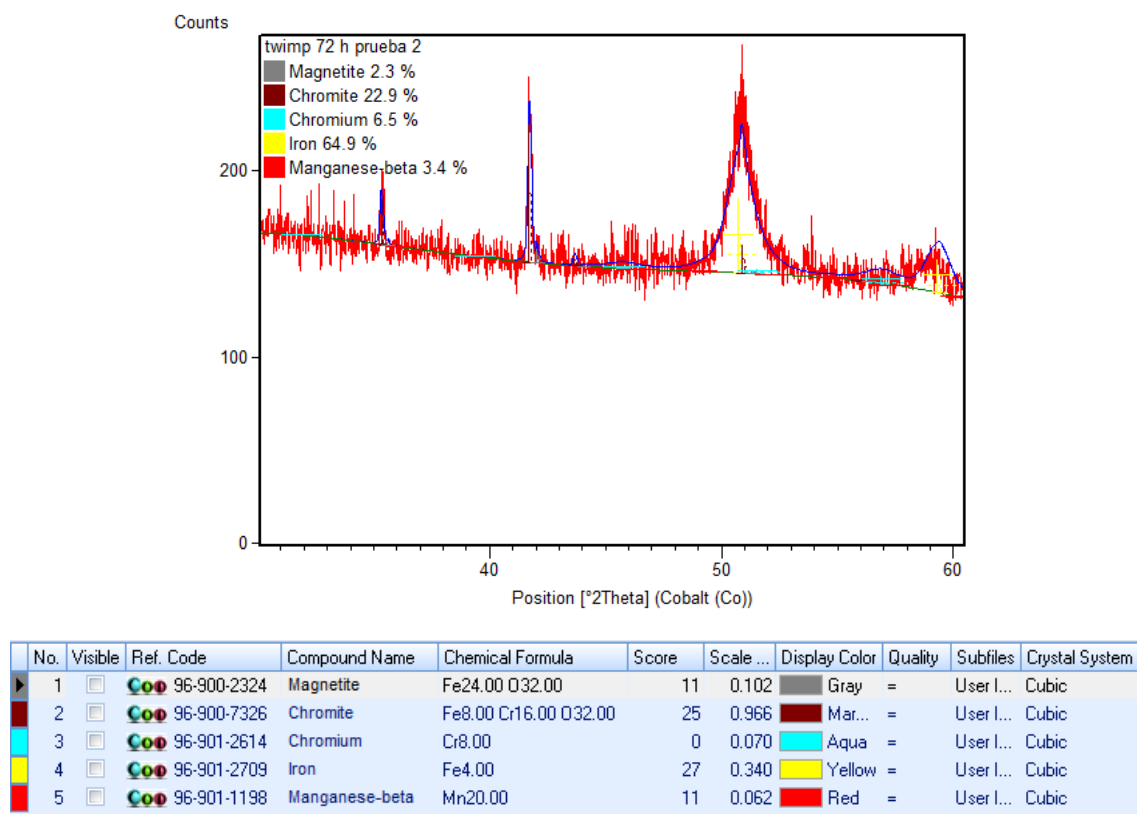
4.4.2 DRX en TWIP. En la figura 63 se muestra el patrón de difracción obtenido para el acero TWIP, que a diferencia del 304 tiene un alto contenido de manganeso y un porcentaje muy bajo de níquel, debido a esto aparece una gran cantidad de cromita y un pequeño porcentaje de magnetita que pertenecerían a la capa pasiva formada en el acero; tanto el cromo, el manganeso y el hierro se supone son característicos del acero que al igual que en el 304 pertenecen a la microestructura del material.

³⁴ Corrosion behavior of NiCrFe Alloy 600 in high temperature, hydrogenated water. Stephen E. Ziemniak, Michael Hanson. Pag. 2.

³⁵ The passive behaviour of AISI 316 in alkaline media and the effect of pH: A combined electrochemical and analytical study. L. Freire, M.J. Carmezima, M.G.S. Ferreira, M.F. Montemor. Pag. 3.

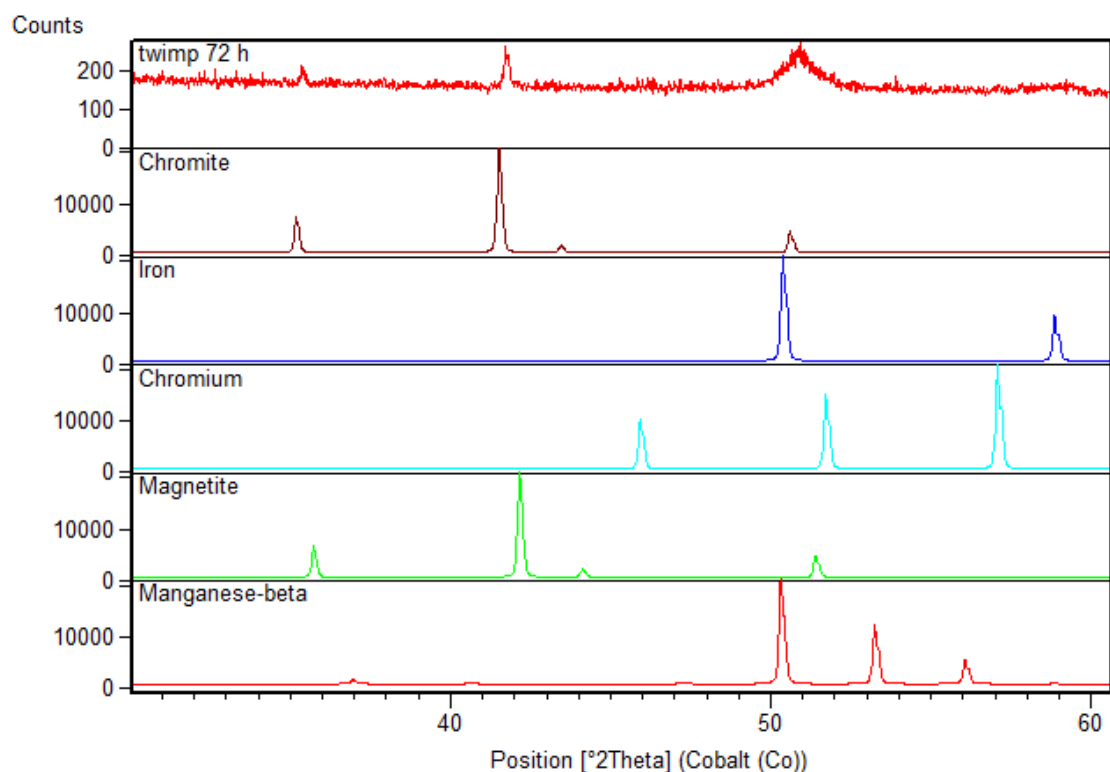
Debido al contenido de cromo el componente que forma la capa pasiva es la cromita que al igual que en el 304 es el componente mayoritario, la magnetita se vuelve a presentar pero no se aprecia la aparición de compuestos de manganeso; en el sustrato se puede ver la aparición de cromo, que al contrario que en el 304 no está formando compuestos intermetálicos con el hierro. Sin embargo al igual que en el 304, y debido a las características atómicas del manganeso, hierro y cromo, estos forman compuestos con sistemas cristalográficos similares y muy posiblemente en la capa pasiva se encuentre una solución sólida de compuestos oxidados de los metales mencionados que arroja un patrón de difracción parecido a lo que sería una aglomeración de cristales de un solo compuesto pero dentro hay cristales de cromita, magnetita y posiblemente óxidos de manganeso en menor medida.

Figura 63. Patrón de difracción en el TWIP.



Fuente: Laboratorio de DRX GSEC.

Figura 64. Comparación entre patrones de difracción de componentes en el acero TWIP.



Fuente: Laboratorio de DRX GSEC.

En la figura 64 se muestra más claramente el patrón de difracción obtenido comparado con el hierro gamma, la cromita, el manganeso beta, cromo y cromita, ya que para identificar y diferenciar los picos obtenidos se hizo necesario hacer un suavizado y acercamiento del patrón obtenido de la figura 65 que estaba muy distorsionado y no permite una claridad en cuanto a la caracterización de los compuestos presentes.

Tabla 21. Composición de la capa pasiva en TWIP.

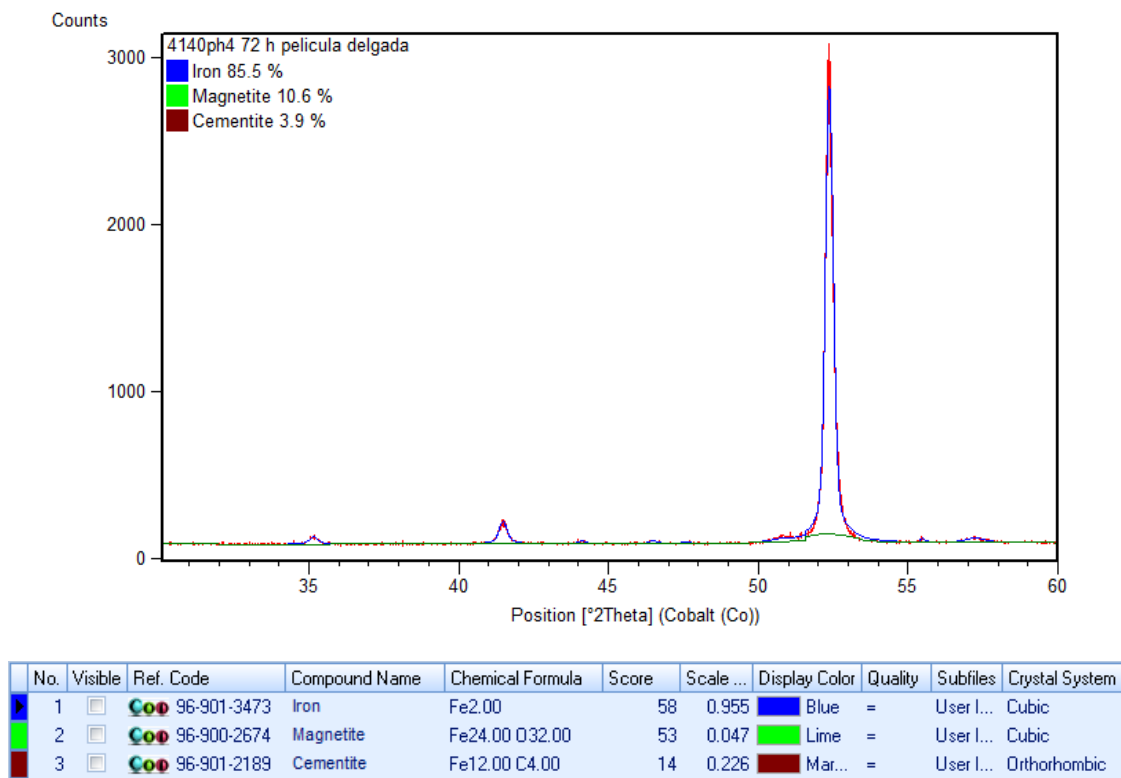
Compuesto	Porcentaje en DRX	Porcentaje en la Capa Pasiva
Magnetita Fe_3O_4	2,3	9,1270
Cromita FeCr_2O_4	22,9	90,8730
Total	25,2	100

Fuente: Autor.

En la tabla 21 se puede apreciar el porcentaje aproximado de los componentes que forman la capa pasiva del TWIP, la cromita se presenta en un 90,9 % aproximadamente, y la magnetita en tan solo un 9,1 % , a diferencia del 304, no aparecen compuestos del manganeso y el porcentaje de magnetita es más reducido, una razón que puede explicar este comportamiento es la cantidad de los elementos presentes en los materiales ya que influye en la solubilidad de cada componente con el medio y comparados con los diagramas de equilibrio presentados en la tabla 13 vemos como si el pH es 4 a 8, hay iones de Mn^{+2} presentes así como de la espinela de manganeso, mientras que hay cromita tanto en diagrama del hierro como el del cromo, lo que puede significar que el manganeso intentó reaccionar pero la capa de cromita impidió que se asociara con el oxígeno, de esta manera se mantiene dentro de la matriz austenítica.

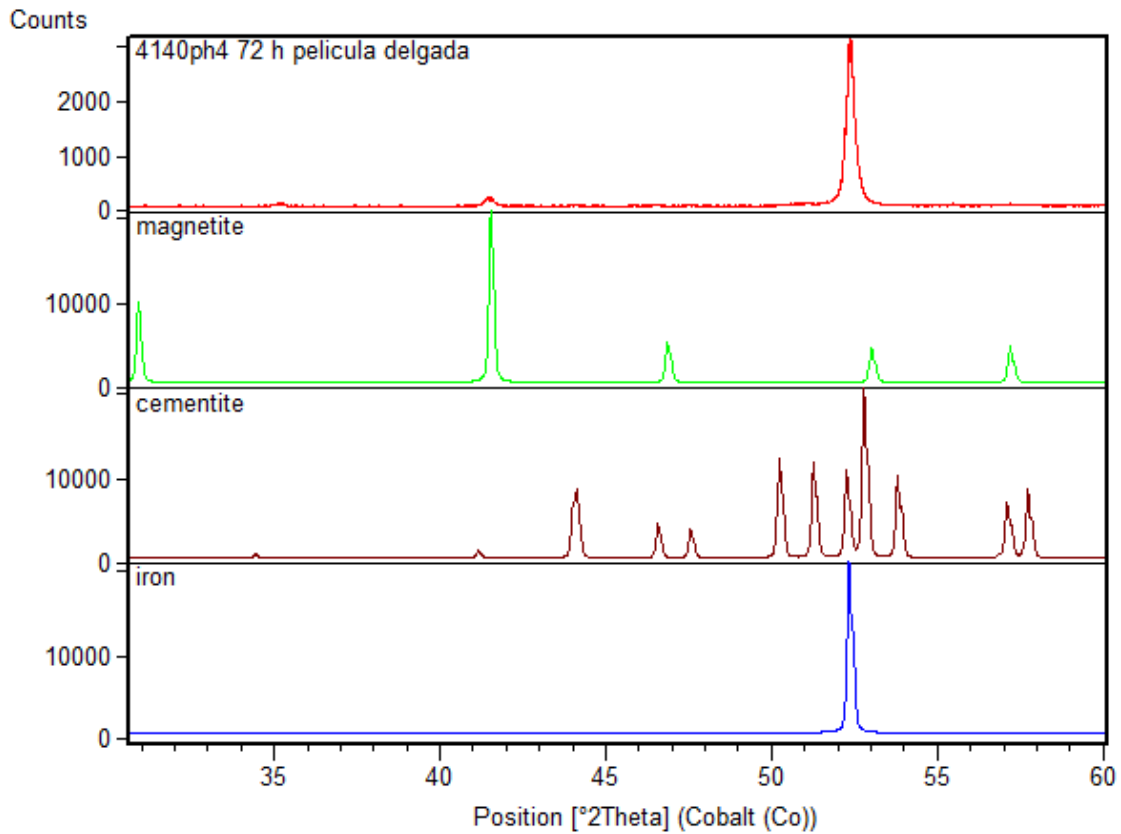
4.4.3 DRX en 4140. En la figura 65 se observa el patrón de difracción obtenido para el 4140, donde al no tener gran cantidad de cromo, níquel o manganeso, no se aprecian componentes de estos en la figura.

Figura 65. Patrón de difracción para el 4140.



Fuente: Laboratorio de DRX GSEC.

Figura 66. Comparación entre patrones de difracción de componentes del acero 4140.



Fuente: Laboratorio de DRX GSEC.

En la figura 66 se observa con mayor claridad los picos obtenidos en el ensayo, y se compara con los patrones de la magnetita, el hierro y la cementita. Cabe resaltar la aparición de la cementita, lo que en compañía de la magnetita y el hierro significa que el óxido crece a través de la ferrita revelando o resaltando de esta forma el carburo Fe_3C que de acuerdo al análisis metalográfico del numeral 4.1, se debe a que el acero sufrió un bonificado, generando martensita revenida, de esta forma fomenta la oxidación del material y que explica las figuras obtenidas del numeral 4.3.3 para aquellas muestras que estuvieron expuestas durante 72 horas en cada medio.

Al observar las gráficas presentadas en la tabla 17 del numeral 4.2.3.2, vemos que se genera una cola después del semicírculo que se asoció con el pequeño contenido de cromo que tiene el acero, sin embargo con el DRX vemos que esto puede ser el resultado de dejar al descubierto la cementita. Si lo comparamos con el diagrama de equilibrio de la figura 68, vemos como predomina el área del Fe_2O_3 y se presenta la magnetita y los iones de Fe^{+2} que indicaría que la magnetita permanece con el acero mientras que hay material que pasa a la solución.

Al comparar los resultados de los tres DRX se evidencia que el componente principal que le otorga propiedades de pasividad a la capa es la cromita, que al estar con espinelas binarias de cromita y nicromita es más estable en ambiente ácidos si los comparamos con los datos obtenidos en el numeral 4.2 y 4.3, sin embargo esta propiedad desaparece en el medio básico de pH8 con NaOH donde la capa pasiva es menos estable, en este caso se hace más estable en el TWIP, donde la cromita se presenta en una proporción mucho mayor que en el 304 y la proporción de magnetita disminuye, de acuerdo a la literatura³⁶, el níquel favorece la repasivación en los aceros y queda comprobado, ya que en el único medio en el que no se repasivó fue en la muestra que estaba sumergida durante 72 horas en 3%NaCl.

También se dice que si se reemplaza el níquel por manganeso se puede obtener propiedades similares pero con el riesgo de que ocurra una formación de sulfuros que contribuyan al picado, sin embargo en el TWIP el porcentaje de níquel es muy escaso al igual que el azufre, lo que probablemente sea la causa de que presente menos repasivación en medio ácido que el acero 304 ya que no se forman las espinelas de níquel, pero a su vez es la causa de que al tener una capa más estable y homogénea de solo cromita el material sea más resistente al NaOH.

En cuanto al 4140, se ve que la corrosión produce una capa de óxido de magnetita, que no protege de la corrosión al material, y que crece a través de la ferrita del material, revelando la cementita que es estable pero que no favorece en la resistencia a la corrosión del acero, en cuanto a la formación de la capa de óxido, se puede decir que es homogénea y crece progresivamente con el paso del tiempo que transcurra mientras está expuesto al medio.

³⁶ ASM Metal Handbook, Volumen 13, Corrosion. Effects of Composition. PDF Pag 1338.

5. CONCLUSIONES

- Por pruebas electroquímicas, la capa pasiva que forma el acero 304 es más estable en medios ácidos que básicos, los potenciales de picado y repasivación obtenidos demuestran que este acero el cual contiene mayor cantidad de níquel posee un potencial de picado y repasivación mayor que los otros materiales en solución a pH4. Sin embargo esta capa pasiva en medio básicos de NaOH es menos estable que la que presenta el TWIP, ya que el potencial de picado y repasivación son más altos que en el 304. Adicionalmente los ensayos EIS indican que a frecuencias medias la impedancia es mayor en el TWIP que en los otros materiales para pH8 y a su vez es más constante demostrando su estabilidad. En cuanto al 4140, se ve como la capa que se genera en este material es muy inestable al no presentar impedancias constantes y en consecuencia no protege el material de la corrosión.
- Al caracterizar la capa pasiva generada en cada material por DRX, el acero 304 gracias a la presencia de cromo, níquel y manganeso presenta una capa pasiva bastante variada, donde el componente principal es la cromita, seguido por la nicromita además de tener otros componentes como magnetita y óxido de níquel NiO. Cabe resaltar que se encontró también Mn_3O_4 aun cuando el material solo posee 1,2% de manganeso. En cuanto a la composición de la capa pasiva en el TWIP el componente principal es la cromita y obtenemos nuevamente magnetita, se resalta la ausencia de compuestos de manganeso, que puede deberse a la ausencia de níquel en el material ya que este elemento es el que favorece la repasivación. En cuanto al 4140, se ve que el porcentaje de cromo y manganeso no afecta en la degradación del material, que se descompone en magnetita y revela la cementita del material.
- De acuerdo a los resultados de todas las técnicas aplicadas en este trabajo el acero que mejor se comporta en medio ácido es el 304, sin embargo el TWIP también presenta buena resistencia a la corrosión frente a este medio. El material más resistente en medio básico de NaOH es el TWIP que con el paso del tiempo presenta una capa pasiva más estable en este medio, un potencial de picado mayor y presenta una profundidad de picado menor. Para el medio de solución salina el material más resistente fue el 304 que presentó menos picaduras y más pequeñas que el TWIP; el 4140 tiende a corroerse más rápidamente con el paso del tiempo y sus velocidades de corrosión son mayores que los otros materiales en cada medio.

- En conjunto, es evidente como todas las técnicas se complementan, ya que las técnicas electroquímicas como LPR y curvas de polarización demuestran el comportamiento que presenta el material, es decir se puede analizar si presenta fenómenos de pasivación así como de picadura y repasivación. Sin embargo estas técnicas no muestran que tan estable es la capa pasiva que se genera lo cual si es posible evaluar con la técnica de espectroscopia de impedancia electroquímica, donde es posible evaluar la impedancia del material en el medio y por el comportamiento de la curva establecer su estabilidad. Para obtener un buen resultado se complementa con DRX que permite establecer la estructura de la capa pasiva. Adicionalmente al medir la profundidad de picado y la toma de micrografías de la superficie del material se confirma lo que se ha medido en las pruebas electroquímicas.

RECOMENDACIONES

- Se recomienda para futuras tener un acabado superficial lo más fino posible en las probetas, de esta manera puede ser más fácil obtener una capa pasiva más uniforme y en caso de resultar con afectaciones en el material luego de someterlos a pruebas es más fácil identificar y medir estas alteraciones.
- Tener probetas lo suficientemente gruesas, ya que al someterlas a pruebas electroquímicas genera picado, y para volverlas a probar necesitamos remover ese picado removiendo material lo que hace que la probeta sea más delgada entre prueba y prueba, en caso de no tener espesor, debemos de tener área y en consecuencia, la celda electroquímica ha de exponer una pequeña área del material a probar.
- Para las pruebas de DRX es mejor realizar ensayos en cada una de las muestras en cada uno de los diferentes medios ya que en base a los diagramas de equilibrio, se pueden generar diferentes proporciones de los compuestos a encontrar, lo que ayudaría a comprobar la teoría, y en caso de que un medio básico se presente con diferentes sustancias, este tipo de estudio ayudará a ver qué elementos son más propensos a reaccionar en este medio.
- Para obtener una mejor comprensión de la capa pasiva se recomienda realizar ensayos complementarios como SEM (Scanning Electron Microscope) o XPS (X-ray Spectroscopy) para poder caracterizar completamente la capa pasiva que se forma, así como el espesor que obtiene en cada medio después de un tiempo de exposición.

BIBLIOGRAFÍA

Álvaro Daniel Bando Ramirez. Propuesta de procedimientos de las técnicas: ruido electroquímico, resistencias a la polarización e impedancia electroquímica usadas en la medición de la corrosión del refuerzo en el concreto reforzado. Bogotá D.C, Universidad Nacional De Colombia Facultad De Ingeniería Departamento De Ingeniería Civil Unidad De Estructuras Y Construcción 2013.

A.M. Kamalan Kirubaharana, P. Kuppusamia,, R. Priyab, R. Divakarc, M. Guptad, Dinesh Pandite, S. Ningshen. Synthesis, microstructure and corrosion behavior of compositionally graded Ni-YSZ diffusion barrier coatings on inconel-690 for applications in high temperature environments.

A.Fattah-alhosseini, S. Vafaeian. Comparison of electrochemical behavior between coarse-grained and fine-grained AISI 430 ferritic stainless steel by Mott–Schottky analysis and EIS measurements.

ASM Metal Handbook, Volumen 13, Corrosion. Effects of Composition.

ASM Metal Handbook, Volumen 11 Failure Analysis and Prevention Analysis and Prevention of Corrosion-Related Failures.

ASTM G3 Standard Practice for Conventions Applicable to Electrochemical Measurements in Corrosion Testing, 2014.

Basics of Electrochemical Impedance Spectroscopy, Gamry Instruments, Inc. 2010.

B. Evgenij y R. M. J, Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment and Applications, West Sussex, UK, 2005.

Becerra Patiño. SAE 4140, Dimecol Becerra Patiño Cía. Ltda.

Clara Escrivà Cerdán Caracterización De La Pasividad Del Acero Inoxidable UNS N08031 En Ácido Fosfórico Contaminado Mediante Técnicas Electroquímicas. Valencia. Doctorado. Universitat Politècnica de Valencia, isirym. 2013.

E. Huttunen-Saarivirta, P. Rajala, M. Marja-aho, J. Maukonen, E. Sohlberg, L. Carpén. Ennoblement, corrosion, and biofouling in brackish seawater: Comparison between six stainless steel grades.

Evaluación de la corrosión y pasivación del acero inoxidable 316l expuesto al aditivo BLAST ATFM, bajos las normas ASTM G1-03 y A 380-99. Reporte técnico. Universidad Nacional autónoma de México. Instituto de energías renovables-IER.

Francesca Borgioli, EmanueleGalvanetto, TiberioBacci. Corrosion behaviour of low temperature nitrided nickel-free, AISI 200 and AISI 300 series austenitic stainless steels in NaCl solution.

Gloria Ivonne Cubillos González. Evaluación de la resistencia a la corrosión de recubrimientos de ZrOxNy sobre acero inoxidable y/o silicio mediante técnicas electroquímicas. Universidad Nacional de Colombia Facultad de Ciencias, Departamento de Química. Bogotá, Colombia2012.

HongLuo a, Huaizhi Su b, Chaofang Dong c, Kui Xiao c, Xiaogang Li. Electrochemical and passivation behavior investigation of ferritic stainless steel in alkaline environment.

Juan Mendoza Flores, Rubén Durán Romero, Juan Genescá Llongueras. Espectroscopia De Impedancia Electroquímica En Corrosión.

Juan Pablo Flores De Los Ríos, Comportamiento De Inhibidores “Verdes” En La Corrosión De Acero 1018 En Medios Ácidos, Chihuahua. Doctor En Ciencia De Materiales, Centro De Investigación En Materiales Avanzados. Febrero De 2016

Laura Sáenz Palencia, Yurelis Avendaño, Keyla Blanco. Evaluación microestructural del acero inoxidable austenítico AISI 304 sometido a ensayos de Creep. Valencia, Estado Carabobo, Venezuela. 2007. Rev. INGENIERÍA UC. Vol. 14.

L. Freire, M.J. Carmezima, M.G.S. Ferreira, M.F. Montemor. The passive behaviour of AISI 316 in alkaline media and the effect of pH: A combined electrochemical and analytical study.

L.F. Vesgaa, E. Veraa, J.H. Panqueva. Use of the electrochemical impedance spectroscopy to evaluate the performance of a primer applied under different surface preparation methods. Progress in Organic Coatings 39 (2000).

Luying Wang a, b, Heping Li a, *, Qingyou Liu a, Liping Xu a, Sen Lin a, Kai Zheng. Effect of sodium chloride on the electrochemical corrosion of Inconel 625 at high temperature and pressure.

Metrom Autolab B.V. Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) Part 1 – Basic Principles.

M. Sanchez . J. Gregori, C. Alonso, J.J. García-Jareño, H. Takenouti, F. Vicente. Electrochemical impedance spectroscopy for studying passive layers on steel rebars immersed in alkaline solutions simulating concrete pores. 2007.

N.E. Benaïoun, I. Maafa, A. Florentin, E. Denys, N.E. Hakiki, L. Bubendorff. Time dependence of the natural passivation process on AISI 304 in an alkaline medium: Atomic force microscopy and scanning Kelvin probe force microscopy as additional tools to electrochemical impedance spectroscopy. 2017.

N. Ebrahimi, M. Momeni, A. Kosari, M. Zakeri, M.H. Moayed. A comparative study of critical pitting temperature (CPT) of stainless steels by electrochemical impedance spectroscopy (EIS), potentiodynamic and potentiostatic techniques.

Nicodemus Edwin Widjonarko. Introduction to Advanced X-ray Diffraction Techniques for Polymeric Thin Films. 2016.

Penn Stainless Products, Inc. Alloy 304/304L Specifications: UNS S30400 / S30403.

Rosa M. Pineda Huitrón. Conformabilidad En Caliente de Aceros Twip, Barcelona, Escola Tècnica Superior d'Enginyeria Industrial de Barcelona Diciembre 2009.

S. Lasek, L. Støílková, V. Èíhal, M. Blahetová. Electrochemical testing of passivity state and corrosion resistance of supermartensitic stainless steels.

Stephen E. Ziemniak, Michael Hanson. Corrosion behavior of NiCrFe Alloy 600 in high temperature, hydrogenated water.

Valentina Nassekina Curso. UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE CARTAGENA, Estudio del comportamiento del acero inoxidable 316L en medios salinos mediante técnicas electroquímicas, Proyecto de Fin de Carrera. 2011.

Willian Aperador, Alejandro Vargas, Juan David Betancur Ríos. Evaluación De La Pasivación Del Acero Austenítico FeMnAl.

Yang Lv, HongyunLuo, Jun Tang, JingjingGuo, Jinliang Pi, Kanglin Ye. Corrosion properties of phase reversion induced nano/ultrafine grained AISI 304 metastable austenite stainless steel.

Yoshio Waseda, Eiichiro Matsubara, Kozo Shinoda. Problems X-Ray Diffraction Crystallography Introduction, Examples and Solved 2011.